

اصول تجزیه دستگاہی

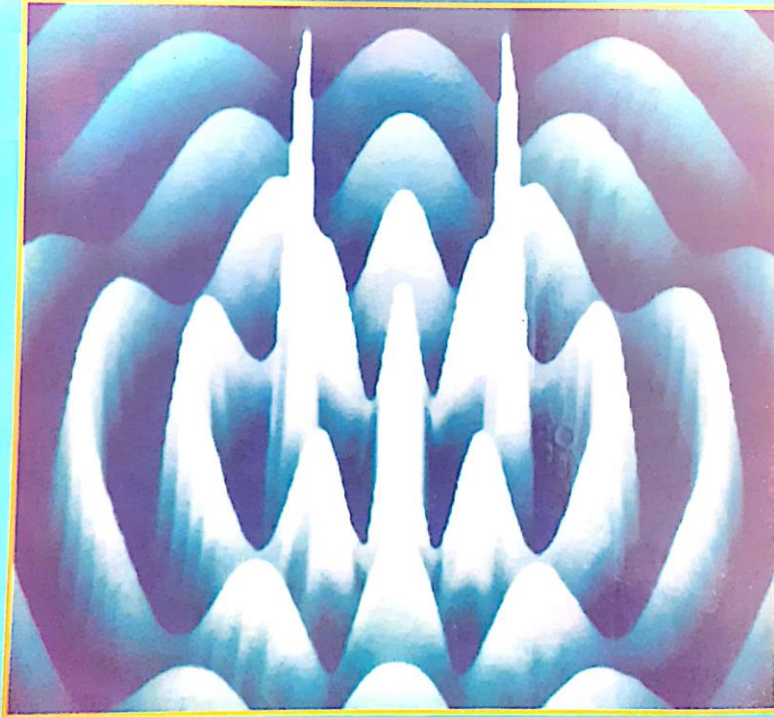


اصول تجزیہ دستگاہی

جلد اول

اسکوک، هالو، نیمن

ترجمہ عبدالرضا سلاجقه



مقدمه

- ▶ شیمی تجزیه با روش هایی جهت تعیین ترکیب شیمیایی نمونه سر و کار دارد.
- ▶ در نوع کیفی اطلاعاتی در مورد گونه های اتمی یا مولکولی و یا گروه های عاملی بدست می آید.
- ▶ در نوع کمی اطلاعات عددی در مورد مقدار نسبی اجزاء بدست می آید.

طبقه بندی روش های تجزیه ای

- ▶ به طور معمول به دو دسته ی کلاسیک و دستگاهی تقسیم بندی می شود.
- ▶ اساس طبقه بندی قدمت است. روش های دسته اول روش های شیمیایی نیز نامیده می شوند و قدیمی ترند.

روش های کلاسیک

- ▶ تجزیه آنالیت از طریق جدا سازی با رسوب دهی، استخراج و یا تقطیر انجام میشود و سپس شناسایی کیفی با واکنشگر مناسب که محصولی با رنگ، نقطه ذوب، جوش، انحلال پذیری، فعالیت نوری یا ضریب شکست متفاوت میدهد، انجام می شود.
- ▶ برای تعیین کمی از وزن سنجی یا تیترا سنجی استفاده می شود.

روش های دستگاهی

- ▶ در اواسط سال های ۱۹۳۰ میلادی برای حل مسائل تجزیه ای از پدیده های متفاوت از قسمت قبل استفاده شد. استفاده از خواص فیزیکی آنالیت مثل رسانایی، پتانسیل الکتروود، شدت جریان، جذب یا نشر نور، نسبت جرم به بار و فلورسانس شروع شد. به علاوه فنون جداسازی کروماتوگرافی بسیار کارا جایگزین تقطیر، استخراج و رسوب گیری برای جدا سازی آنالیت در مخلوط های پیچیده شد.
- ▶ رشد روش های تجزیه ای دستگاهی مستلزم صنایع الکترونیک و رایانه برای به کارگیری این پدیده های فیزیکی است.

انواع روش های دستگاهی

- ▶ اکثر روش های جدول نیاز به منبع انرژی برای تحریک کردن یک جواب قابل اندازه گیری از آنالیت نیاز دارند. مثلاً در نشر اتمی منبعی برای افزایش دمای آنالیت و اتمی کردن آن به طور گازی و برانگیخته کردن آن نیاز است.
- ▶ منابع انرژی برانگیختگی ممکن است گرما، تابش الکترو مغناطیس، ولتاژ، جریان یا بار باشد.
- ▶ در این جدول ۶ تای اول حاصل برهم کنش آنالیت با تابش الکترو مغناطیس می باشد.
- ▶ ۴ تای بعدی خواص الکتریکی هستند و ۴ تای آخر متفرقه هستند.
- ▶ برخی از روش های دستگاهی حساس تر از روش های کلاسیک هستند و برخی نه.
- ▶ برای گونه ای خاص ممکن است دستگاهی حساس تر باشد و برای برخی دیگر روش کلاسیک.

جدول ۱-۱ خواص مورد استفاده در روشهای دستگاهی

خواص مشخصه	روشهای دستگاهی
نشر تابش	طیف‌بینی نشری (پرتوایکس، UV مرئی، الکترون، اوزه)، فلوئورسانی، فسفرسانی و نورتابی (پرتوایکس، UV مرئی)
جذب تابش	طیف - نورسنجی و نورسنجی (پرتوایکس - UV، مرئی: IR) طیف‌بینی نور صوتی، رزونانس مغناطیسی هسته و طیف‌بینی رزونانس اسپین الکترون
پراکندگی تابش	کدری‌سنجی، نفلومتری، طیف‌بینی رامان
شکست نور	شکست‌سنجی، تداخل‌سنجی
پراش تابش	روشهای پراش پرتوایکس و الکترون
چرخش تابش	قطبش‌سنجی؛ پاشیدگی چرخش نوری؛ دورنگ‌نمایی دورانی
پتانسیل الکتریکی	پتانسیل‌سنجی، زمان - پتانسیل‌سنجی
بار الکتریکی	کولن‌سنجی
شدت جریان الکتریکی	پلاروگرافی، آمپرسنجی
مقاومت الکتریکی	رسانایی‌سنجی
جرم	وزن‌سنجی (ریز ترازوی بلور کوارتزی)
نسبت جرم به بار	طیف‌سنجی جرمی
سرعت واکنش	روشهای سینتیکی
خواص گرمایی	وزن‌سنجی و تیتروسنجی گرمایی؛ رنگ‌سنجی پویشی دیفرانسیلی؛ تجزیه‌های گرمایی دیفرانسیلی؛ روشهای رسانایی‌سنجی گرمایی
پرتوزایی	روشهای فعالسازی و رقیق‌سازی ایزوتوپی

دستگاه ها برای تجزیه

- ▶ به طور کلی یک دستگاه تجزیه علامت تجزیه را که معمولاً به طور مستقیم قابل آشکار سازی و تشخیص توسط انسان نیست به شکلی مناسب برای آشکار سازی و تشخیص تبدیل می کند. پس یک دستگاه تجزیه ای را می توان به عنوان وسیله ارتباطی بین سیستم تحت بررسی و پژوهشگر در نظر گرفت.
- ▶ برای بدست آوردن اطلاعات مورد نیاز از آنالیت لازم است یک محرک در اختیار داشت (تابش الکترو مغناطیس، الکتریکی، مکانیکی یا هسته ای). محرک یک جواب از سیستم مورد بررسی بیرون میکشد که ماهیت و بزرگی آن از قوانین بنیادی فیریک و شیمی تبعیت می کند.

► نمودار بلوکی که فرایند کلی یک اندازه گیری دستگاهی را نشان می دهد در شکل زیر نشان داده شده است.

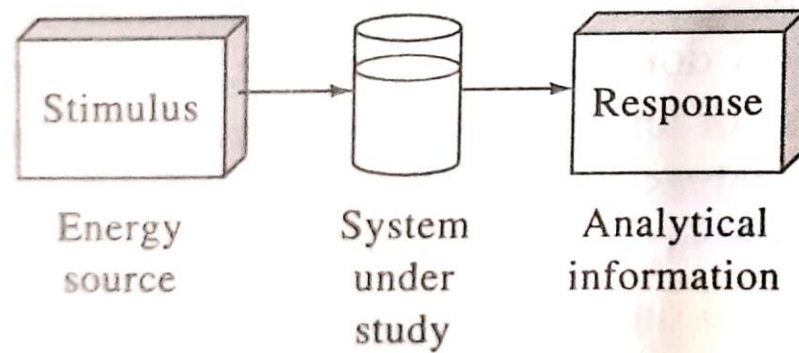


Figure 1-1 Block diagram showing the overall process of an instrumental measurement.

معمولاً دستگاه‌ها برای تجزیه شیمیایی از چند جز اصلی تشکیل شده‌اند که نمونه‌ای از آن در جدول زیر نشان داده شده است. ▶

TABLE 1-2 Some Examples of Instrument Components

Instrument	Energy Source (stimulus)	Analytical Information	Input Transducer	Data Domain of Transduced Information	Information Processor	Readout
Photometer	Tungsten lamp, glass filter	Attenuated light beam	Photocell	Electrical current	Meter scale	Current meter
Atomic emission spectrometer	Flame	UV or visible radiation	Photomultiplier tube	Electrical potential	Amplifier, demodulator, monochromator chopper	Chart recorder
Coulometer	DC source	Cell current	Electrodes	Electrical current	Amplifier	Chart recorder
pH meter	Sample/glass electrode	Hydrogen ion activity	Glass-calomel electrodes	Electrical potential	Amplifier, digitizer	Digital unit
X-Ray powder diffractometer	X-Ray tube, sample	Diffracted radiation	Photographic film	Latent image	Chemical developer	Black images on film
Color comparator	Sunlight	Color	Eye	Optic nerve signal	Brain	Visual color response

جدول ۱- ۲ مثالهایی از اجزای دستگاه

دستگاه	منبع انرژی (محرک)	اطلاعات تجزیه‌ای	ترانسدایوسر ورودی	قلمرو زمان اطلاعات ترانسدایوسر شده	پردازشگر علامت	قوانین
نور سنج	لامپ تنگستن، صافی شیشه‌ای	باریکه نور تضعیف شده	فوتوسل	شدت جریان الکتریکی	مقیاس سنج	سنج جریان
طیف سنج نشر اتمی	شعله	تابش UV یا مرئی	لوله فوتوکثیرکننده	پتانسیل الکتریکی	تقویت کننده، مدوله ساز زدا، تکفام ساز برشگر	ثبات نگاره‌ای
کولن سنج	منبع DC	شدت جریان سلول	الکترودها	شدت جریان الکتریکی	تقویت کننده	ثبات نگاره‌ای
PH سنج	نمونه / الکتروود شیشه‌ای	فعالیت یون هیدروژن	الکترودهای شیشه‌ای کالومل	پتانسیل الکتریکی	تقویت کننده، رقمی کننده	واحد رقمی
پراش سنج گرد پرتو ایکس	لوله پرتو ایکس، نمونه	تابش پراشیده	فیلم عکاسی	تصویر نهان	محلول شیمیایی ظهور	تصویرهای سیاه روی فیلم
مقایسه گر رنگ	نور خورشید	رنگ	چشم	علامت عصب نوری	مغز	جواب رنگ دیداری

قلمرو های داده ها

▶ فرایند اندازه گیری بوسیله انواع وسیعی از وسایلی انجام می شود که اطلاعات را از یک شکلی به شکل دیگر تبدیل میکنند. برای بررسی اینکه چگونه یک دستگاه عمل می کند مهم است راهی را که در آن اطلاعات رمزی شده یا از یک سیستم اطلاعات به یک سیستم دیگری مانند ولتاژ، جریان یا بار یا تغییراتی از این کمیت ها تبدیل می شود، بدانیم. شیوه های مختلف رمزی کردن اطلاعات با قلمرو های داده ها می نامند به طور کلی دو قلمرو الکتریکی و نا الکتریکی داریم.

قلمرو های نا الکتریکی

- ▶ فرایند اندازه گیری در قلمرو های نا الکتریکی شروع و تمام می شود. مشخصات فیزیکی و شیمیایی که در یک آزمایش خاص مورد نظرند در این قلمرو قرار دارند مانند طول، چگالی، ترکیب شیمیایی، حجم، شدت نور و فشار.
- ▶ می توان یک اندازه گیری را به طور کامل در قلمرو نا الکتریکی انجام داد، مثل تعیین جرم جسم با ترازوی دو کفه ای از طریق مقایسه جرم دو کفه، یا خط کش برای اندازه گیری ابعاد شی، اندازه گیری حجم نمونه با استوانه مدرج. چنین اندازه گیری هایی به روش های تجزیه کلاسیک مرتبط است.
- ▶ ظهور پردازشگر های علامت، ترانسدیوسر های حساس و وسایل قرائت کننده الکترونیکی ارزان قیمت به ابداع تعداد زیادی دستگاهی الکترونیکی منجر شده که اطلاعات را از قلمرو های نا الکتریکی می گیرند و آن را در قلمرو الکتریکی پردازش می کنند و آن را مجدداً در قلمرو نا الکتریکی به نمایش می گذارند. در همه اینها، هدف این است که کمیت نهایی به طریقی متناسب با مشخصه شیمیایی آنالیت مثلاً غلظت باشد.

قلمرو الکتریکی

- ▶ هر فرایند الکتریکی را میتوان به صورت یک سری از باز گردان های بین قلمرویی نشان داد. مثلاً غلظت یک گونه که آنالیت است اطلاعات اولیه است که با اعمال یک محرک ممکن است به شکل انرژی تابش الکترو مغناطیس تبدیل شود. این تابش متناسب با غلظت آنالیت است. شدت نور خروجی که در قلمرو نا الکتریکی است بوسیله نوع ویژه ای از ابزار ها مثل ترانسدیوسر ورودی به قلمرو الکتریکی رمزی می شود، یعنی شدت تابش به شدت جریان الکتریکی که متناسب با آن است تبدیل می شود جریان حاصل از ترانسدیوسر از درون یک مقاومت عبور کرده و ولتاژی متناسب با شدت جریان می دهد که خود شدت هم متناسب با شدت نور و شدت نور متناسب با غلظت است.
- ▶ در نهایت ولتاژ بوسیله ولت سنج اندازه گیری شده و نشان داده می شود که متناسب با غلظت است. ترانسدیوسر های خروجی مانند ولت سنج ها و صفحه های نمایش رایانه ای، برای تبدیل داده از قلمرو الکتریکی به نا الکتریکی استفاده می شوند.

آشکار ساز ها ترانسدیوسر ها و حسگر ها

- ▶ آشکار ساز به یک وسیله الکتریکی یا شیمیایی یا مکانیکی دارد که تغییری در یکی از متغیر ها در محیط مانند فشار، دما، بار، تابش الکترومغناطیس، تابش هسته ای، مواد ذره ای یا مولکول ها را شناسایی، ثبت یا نشان می دهد.
- ▶ ترانسدیوسر به وسایلی اشاره دارد که اطلاعات را از قلمرو های نا الکتریکی یا الکتریکی تبدیل میکند.
- ▶ فوتودیود ها، فوتوتکثیر کننده ها و سایر فوتوآشکار سازهای الکترونیکی که جریان یا ولتاژی تولید می کنند که متناسب با توان تابشی است که روی سطوح آنها می باشد، ترانسدیوسرند.
- ▶ اصطلاح حسگر تا حدی وسیع تر است به دسته ای از وسایل تجزیه ای اتلاق می شود که می توانند گونه ها شیمیایی ویژه ای را به طور پیوسته و برگشت پذیر مانیتور کنند. الکتروود های شیشه، یون گزین و حسگر های فیبر نوری از آن جمله هستند. حسگر متشکل از یک ترانسدیوسر است که با یک فاز شناسایی گزینشی شیمیایی جفت شده است.

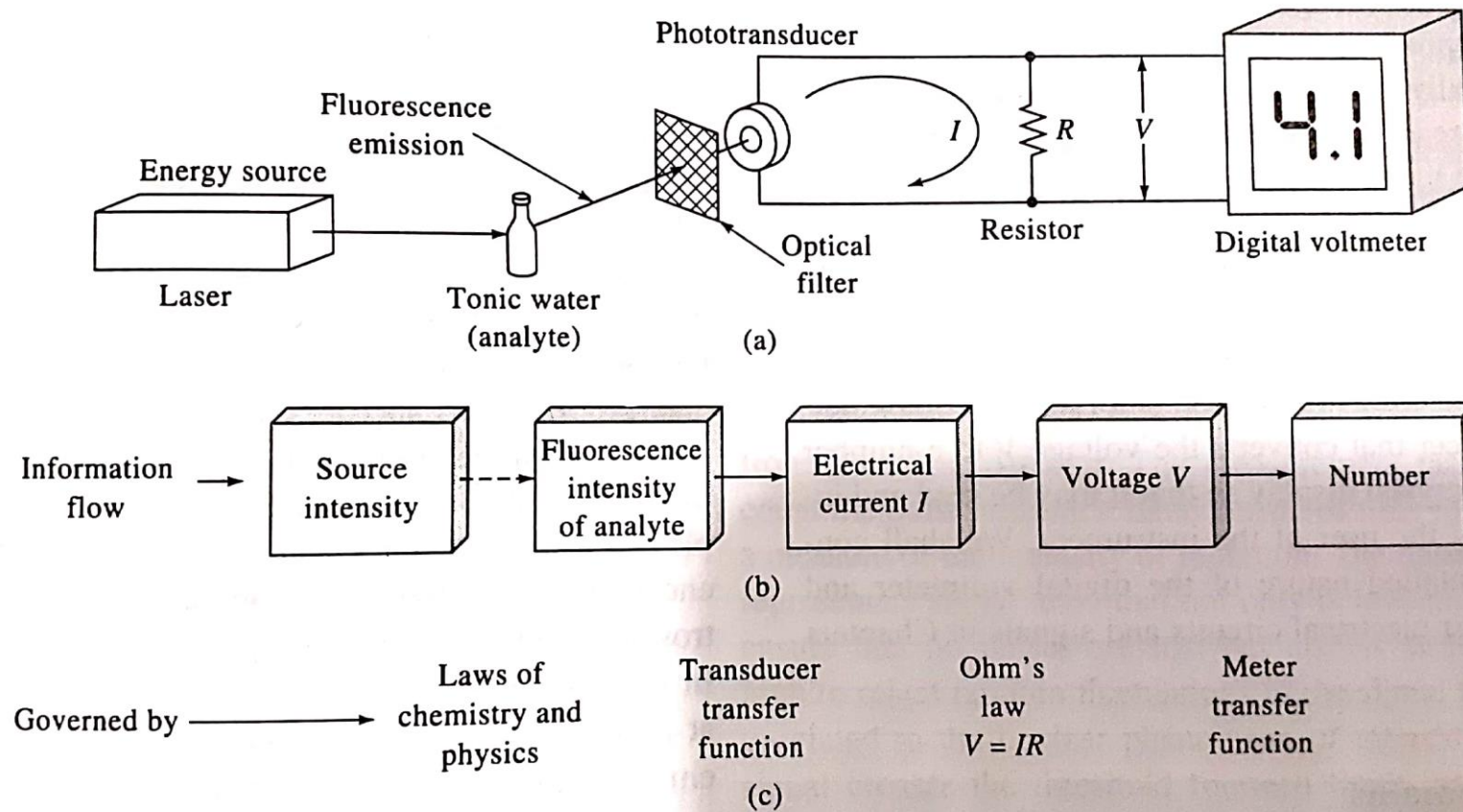


Figure 1-3 A block diagram of a fluorometer showing (a) a general diagram of the instrument, (b) a diagrammatic representation of the flow of information through various data domains in the instrument, and (c) the rules governing the data domain transformations during the measurement process.

وسایل قرائت

▶ ترانسندیسری است که اطلاعات را از قلمرو الکتریکی به قلمرویی تبدیل می کند که بوسیله شخص مشاهده گر قابل درک است. مثلاً به صورت عدد یا یک عقربه روی یک مقیاس سنجه یا سیاه شدگی روی صفحه عکاسی یا ثبت روی کاغذ.

انتخاب یک روش تجزیه ای

- ▶ شیمیدان ممکن است گستره وسیعی از ابزار ها برای تجزیه در اختیار داشته باشد.
- ▶ چگونگی انتخاب روش و دستگاه به شکل زیر انجام می شود :
- ▶ ۱- تعریف مسیله یعنی به سوالات زیر پاسخ دهید :
- ▶ ۱-چه دقتی لازم است؟
- ▶ ۲-چه مقدار نمونه در دسترس است؟
- ▶ ۳-گستره غلظت آنالیت چقدر است؟
- ▶ ۴-چه اجزایی از نمونه باعث تداخل می شود؟
- ▶ ۵-خواص فیزیکی و شیمیایی ماتریس نمونه چیست؟
- ▶ ۶-چند نمونه باید مورد تجزیه قرار بگیرد؟

➤ ۲- مشخصات عملکرد دستگاهها یا ارقام برجسته :

➤ این معیار ها برای عملکرد کمی دستگاهها می باشد، مانند دقت، بایاس، حساسیت، حد آشکارسازی، گستره غلظت، گزینش پذیری.

➤ این معیار ها را میتوان جهت تشخیص مناسبتر بودن یا نبودن یک روش دستگاهی خاص برای یک مسئله تجزیه به کار برد.

➤ بعد از استفاده از این معیار ها، گستره دستگاهی مناسب باریک تر می شود و سپس با معیار های کیفی، سرعت، سهولت، مهارت کاربر، هزینه و فراهم بودن وسیله و هزینه به ازای هر نمونه روش دستگاهی مورد نظر انتخاب می شود.

مقدمه ای بر روش های طیف بینی

- ▶ این روش ها از روش های تجزیه ای مبتنی بر طیف سنجی اتمی و مولکولی هستند.
- ▶ بر اساس برهم کنش انواع مختلف تابش با ماده می باشند. علاوه بر برهم کنش تابش الکترومغناطیس با ماده، برهم کنش با سایر شکل های انرژی مانند امواج صوتی، باریکه ای از ذرات مانند یون ها و الکترون ها نیز در این دسته قرار می گیرند.

خواص کلی تابش الکترو مغناطیس

- ▶ بسیاری از خواص تابش الکترومغناطیس با استفاده از الگوی موج سینوسی کلاسیک که در آن پارامتر هایی مانند طول موج، فرکانس، سرعت و دامنه بکار می رود، تشریح می شود. این تابش به هیچ محیط مادی برای عبور نیاز ندارد و از خلاء می گذرد.
- ▶ الگوی موجی تابش در توجیه پدیده هایی مانند جذب و نشر انرژی تابشی ناتوان است و برای تشریح آنها الگوی ذره ای برای تابش در نظر گرفته میشود.

خواص موجی تابش الکترومغناطیس

▶ تابش الکترومغناطیس را می توان به صورت میدان های مغناطیسی و الکتریکی که متحمل نوسانات سینوسی همفاز در زوایای عمود بر هم و بر جهت انتشار می شود، در نظر گرفت. شکل، یک پرتو تک تابش الکترومغناطیس قطبیده مسطح نشان داده شده است. قطبیده مسطح می رساند که تمام نوسانات میدان الکتریکی یا مغناطیسی در یک صفحه منفرد قرار می گیرند.

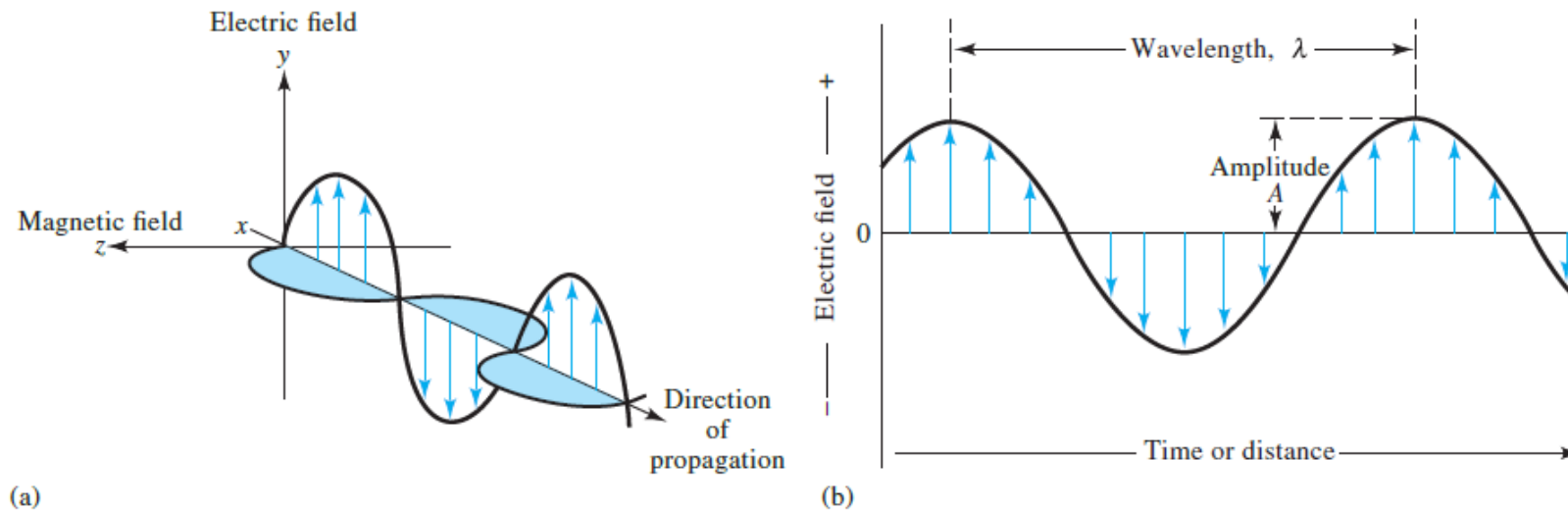


Figure 24-1 Wave nature of a beam of single frequency electromagnetic radiation. In (a), a plane-polarized wave is shown propagating along the x axis. The electric field oscillates in a plane perpendicular to the magnetic field. If the radiation were unpolarized, a component of the electric field would be seen in all planes. In (b), only the electric field oscillations are shown. The amplitude of the wave is the length of the electric field vector at the wave maximum, while the wavelength is the distance between successive maxima.

شکل b نمایشی دو بعدی از اجزای الکتریکی شکل a را نشان می دهد. میدان الکتریکی به صورت برداری که طول آن متناسب با شدت میدان است، نمایش داده شده است. به این دلیل که میدان الکتریکی مسئول انجام پدیده های عبور، بازتابش، شکست و جذب است، تنها جزء الکتریکی تابش را در نظر می گیریم. ولی جز مغناطیسی تابش الکترومغناطیس مسئول امواج با فرکانس رادیویی در NMR است.

پارامترهای موج

▶ دامنه موج سینوسی به صورت طول بردار الکتریکی در یک ماکسیموم موج نشان داده شده است (شکل قبل). زمان لازم برای عبور ماکسیموم ها یا مینیموم های متوالی از یک نقطه ثابت در فضا را دوره تابش می گویند (p). فرکانس تعداد نوسان های میدان در هر ثانیه است و برابر $1/p$.

▶ طول موج فاصله خطی دو نقطه هم ارز روی امواج متوالی است. مثلاً مینیموم ها یا ماکسیموم های متوالی. حاصل ضرب فرکانس بر حسب بر ثانیه در طول موج بر حسب متر، سرعت انتشار تابش است:

$$v = \nu \lambda$$

▶ باید بدانیم که فرکانس باریکه ای از تابش بوسیله منبع ایجاد کننده آن تعیین می شود و تغییر نمی کند. برعکس، سرعت تابش به ترکیب محیطی که نور از آن می گذرد وابسته است. پس طول موج نیز به محیط وابسته است و زیروند λ این را نشان می دهد.

▶ در خلاء سرعت انتشار تابش مستقل از طول موج می شود و حداکثر مقدار خود را می گیرد که با نماد c نشان می دهیم:

$$2.99792 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

▶ در هر محیط مادی به علت تاثیر متقابل بین میدان الکترومغناطیس تابش و الکترون های اتم ها یا مولکول ها، انتشار تابش کند می شود:

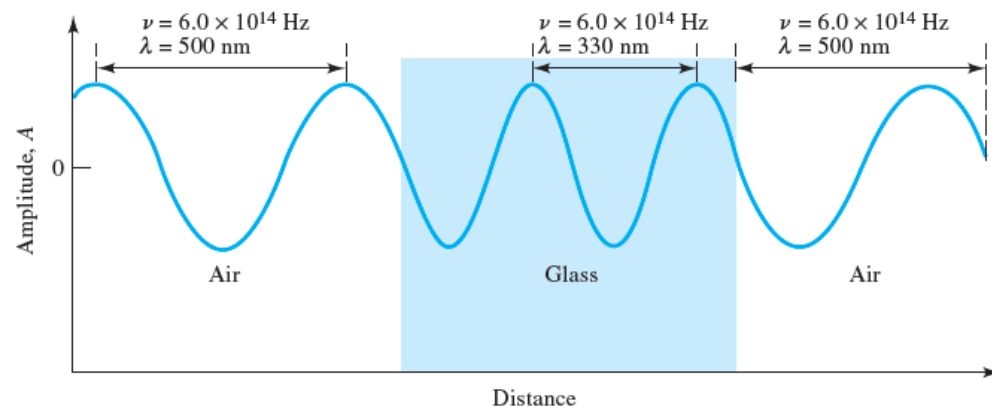


Figure 24-2 Change in wavelength as radiation passes from air into a dense glass and back to air. Note that the wavelength shortens by nearly 200 nm, or more than 30%, as it passes into glass; a reverse change occurs as the radiation again enters air.

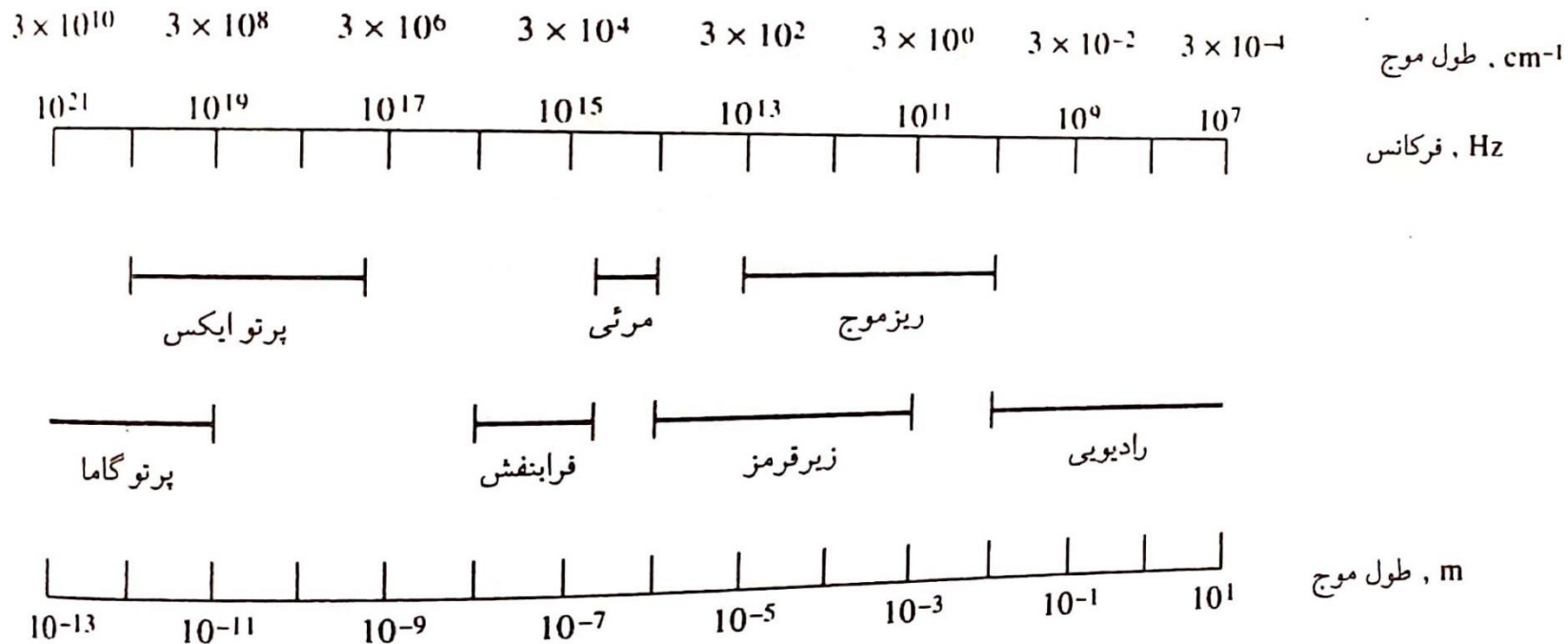
▶ عدد موجی که به صورت معکوس بر حسب سانتی متر (cm^{-1}) تعریف می شود به طور گسترده ای در طیف سنجی زیر قرمز استفاده می شود. چون عدد موجی بر خلاف طول موج به طور مستقیم متناسب با فرکانس و انرژی تابش است، پس واحد مفیدی است :

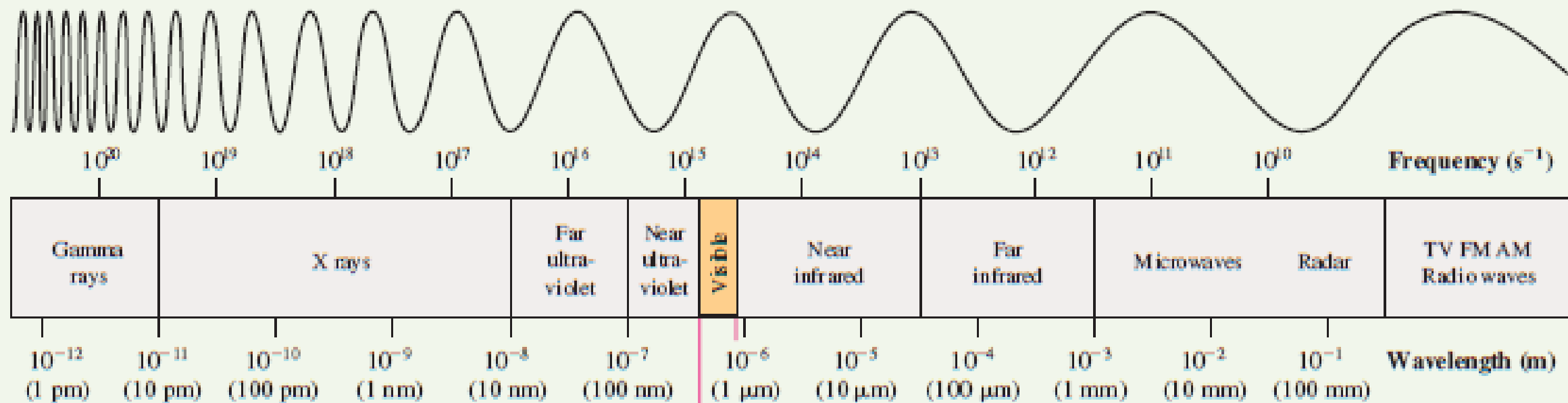
$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\sigma \quad \blacktriangleright$$

▶ توان تابش که با p نشان می دهیم، انرژی باریکه ای از تابش الکترومغناطیس است که به سطحی معین در واحد زمان بر حسب ثانیه می رسد ولی شدت تابش که با I نشان می دهند توان تابش در یک زاویه فضایی است بر حسب بر ثانیه بر استرادیان. این دو کمیت به مربع دامنه ارتباط دارد.

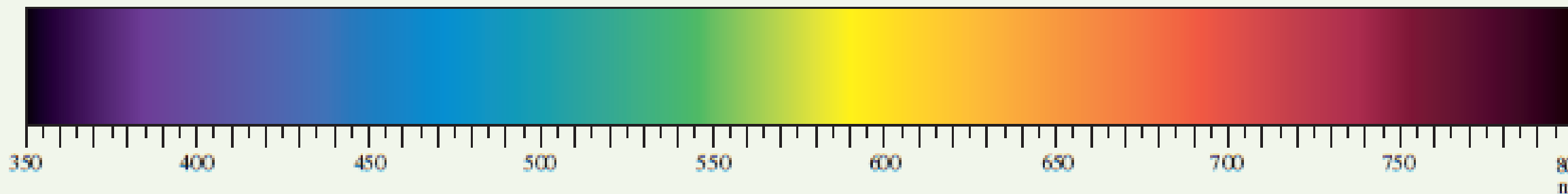
طیف الکترومغناطیس

▶ طیف الکترومغناطیس گستره ای وسیع از طول موج ها و فرکانس ها را دربر میگیرد. این گستره به حدی بزرگ است که برای توصیف آن به یک معادله لگاریتمی نیاز است.





Visible spectrum



▶ باید توجه کرد که روش های طیف سنجی که نه تنها که تابش مرئی بلکه تابش فرابنفش و زیر قرمز را به کار می برد
علیرغم اینکه چشم انسان به هیچ کدام از دو تابش آخر حساس نیست، روش های نوری نامیده می شوند. این مسئله
از جنبه های مشترک دستگاه های مربوطه برای این سه ناحیه طیفی و نیز تشابهاتی در راه های که در آنها برهم
کنش تابش با ماده را در نظر میگیریم، ناشی می شود.

روشهای طیف بینی متداول مبتنی بر تابش الکترومغناطیسی

جدول ۱-۶ روشهای طیف بینی متداول مبتنی بر تابش الکترومغناطیسی

نوع طیف بینی	گستره متداول طول موج *	گستره عدد موجی متداول، cm^{-1}	نوع گذارهای کوانتومی
نشر پرتو گاما	۱۴Å تا ۰.۰۰۵Å	-	هسته ای
پراش، فلورسانسی، جذب و نشر، پرتو ایکس	۱۰۰Å تا ۰.۰۱Å	-	الکترون درونی
جذب فرابنفش خلاء	۱۸۰nm تا ۱۰nm	۵×10^4 تا ۱×10^6	الکترونها ی پیوندی
فلورسانسی، نشر و جذب فرابنفش مرئی	۷۸۰nm تا ۱۸۰nm	۵×10^4 تا ۱.۳×10^4	الکترونها ی پیوندی
پراکندگی رامان و جذب زیر قرمز	۷۸۰nm تا ۳۰۰μm	۱.۳×10^4 تا ۳۳×10^4	ارتعاش / چرخش مولکولها
جذب ریز موج	۷۵cm تا ۳۷۵mm	۱۳ تا ۲۷	چرخش مولکولها
رزونانس اسپین الکترون	۳cm	۰.۳۳	اسپین الکترونها در میدان مغناطیسی
رزونانس مغناطیسی هسته	۱۰m تا ۶m	۱×10^2 تا ۱.۷×10^{-2}	اسپین هسته در میدان مغناطیسی

$$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ nm} = 10^{-8} \text{ cm} *$$

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-7} \text{ cm}$$

$$1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m} = 10^{-4} \text{ cm}$$

توصیف ریاضی یک موج

▶ با متغیر گرفتن زمان، موج را می توان در یک معادله سینوسی توصیف کرد که میدان الکتریکی را نشان می دهد و دارای دامنه (A)، زمان (t)، و زاویه فاز (ϕ) است. فرکانس زاویه ای (ω) بردار با فرکانس تابع مرتبط است:

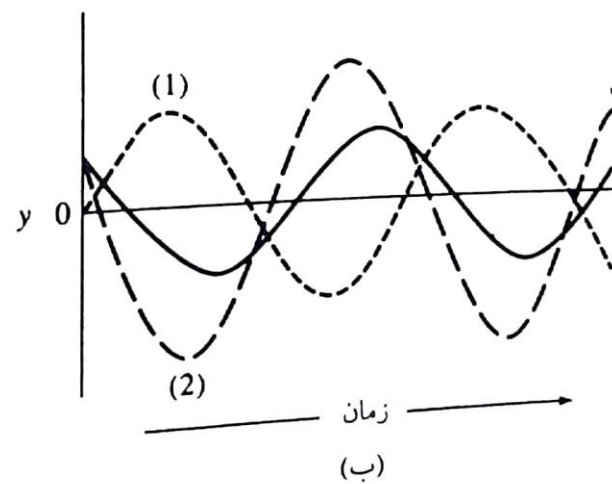
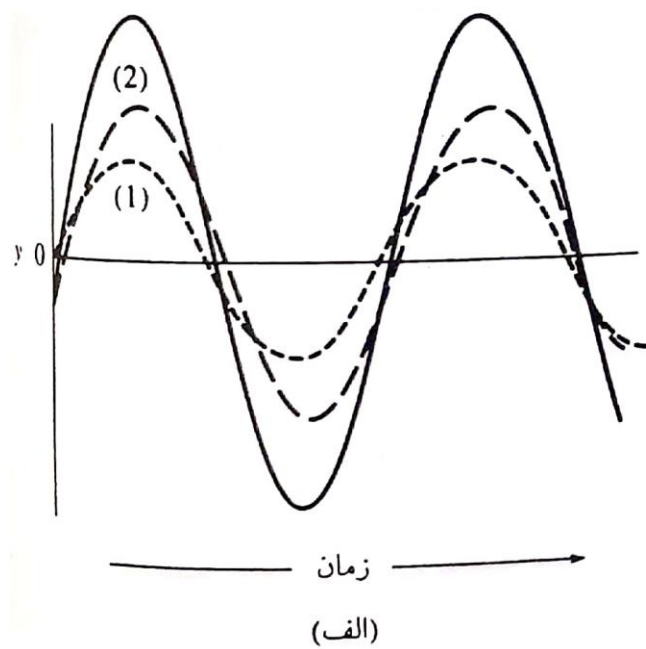
$$y = A \sin(\omega t + \phi) \quad \blacktriangleright$$

$$\omega = 2\pi\nu \quad \blacktriangleright$$



برهم سوار شدن امواج

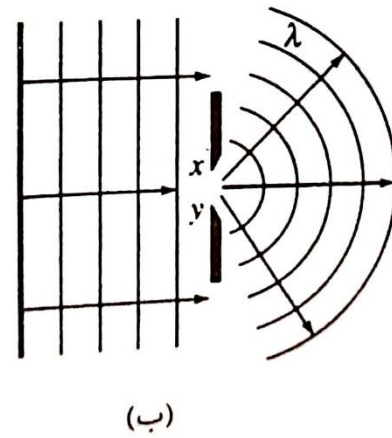
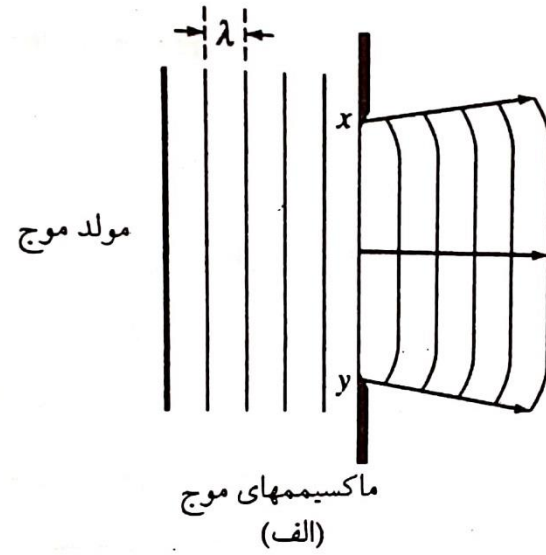
- ▶ اصل برهم سوار شدن امواج بیان می کند که هر زمان دو یا چند موج در یک فضای مشابه حرکت کنند، یک آشفتگی انجام میشود که برابر مجموع آشفتگی های هر یک از امواج منفرد است.
- ▶ وقتی یک دامنه ماکسیمم در برابند بدست می آید که دو موج کاملاً همفاز باشند و یا اختلاف فاز آنها 0 ، 360° و یا مضربی صحیح از 360° درجه باشد. در این شرایط می گویند که تداخل سازنده اتفاق افتاده است.
- ▶ ماکسیمم تداخل تخریبی موقعی رخ می دهد که اختلاف فاز دو موج برابر 180° درجه یا 180° به اضافه مضربی صحیح از 360° درجه باشد. خاصیت تداخل نقش مهمی در تعداد زیادی از روش های دستگاهی مبتنی بر تابش الکترومغناطیس بازی می کند.



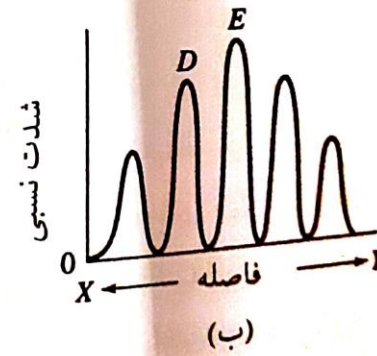
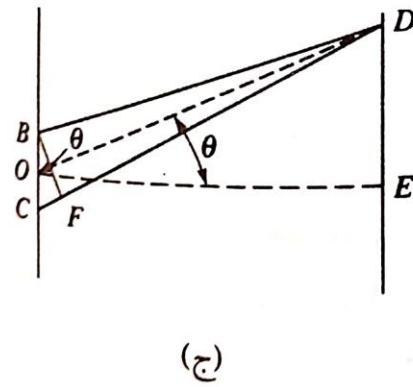
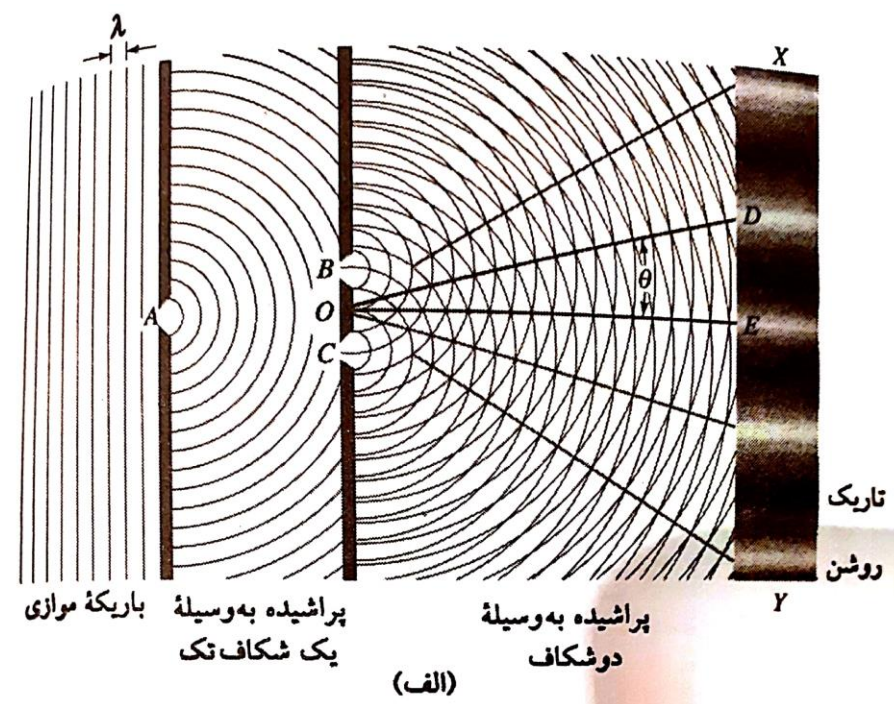
شکل ۴-۶ برهم سوار شدن موج سینوسی:
 (الف) $(\phi_1 - \phi_2) = -20^\circ$, $A_1 < A_2$
 (ب) $(\phi_1 - \phi_2) = -200^\circ$, $A_1 < A_2$ ؛
 و $\nu_1 = \nu_2$ در هر مورد، منحنی پراز ترکیب
 در منحنی نقطه چین حاصل می شود.

پراش تابش

- ▶ تمام انواع تابش الکترو مغناطیس پراشیده می شوند که در آن باریکه ای موازی از امواج تابشی با عبور از یک لبه تیز یا عبور از یک منفذ باریک خم می شود.
- ▶ پراش یک خاصیت موجی است که برای تابش الکترومغناطیس صوتی و مکانیکی نیز مشاهده میشود. وقتی شکاف نسبت به طول موج پهن باشد، پراش ناچیز است و آشکارسازی آن سخت است. وقتی شکاف کوچک است و در حد طول موج تابش، پراش قابل توجه است و شکاف به صورت یک منبع جدید عمل می کند.
- ▶ پراش نتیجه تداخل امواج است و توسط آزمایش ینگ که طبیعت موجی نور را نشان می دهد قابل درک است.
- ▶ در حالتی که شکاف در حد طول موج تابش است، شدت نوار ها به تدریج با افزایش فاصله از نوار مرکزی کم می شود و با شکاف های عریض تر، کاهش شدید تر است.

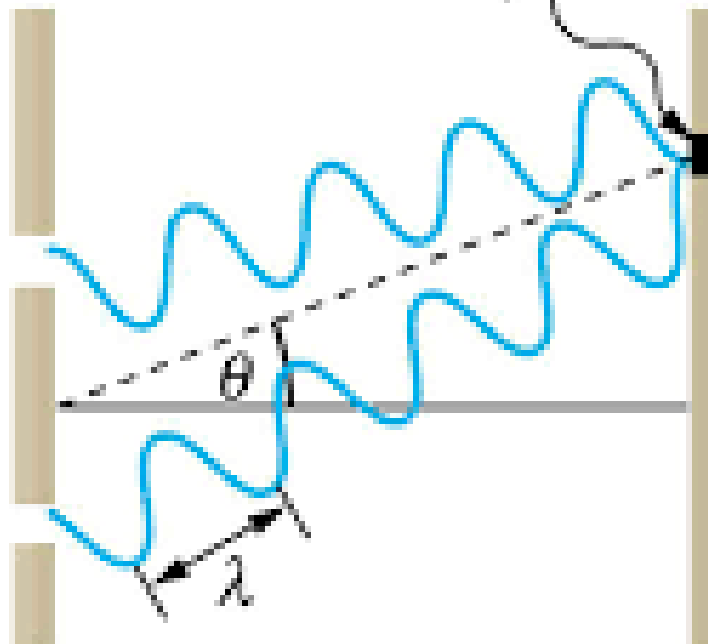


شکل ۶-۷ انتشار امواج از درون یک شکاف: (الف) $xy \gg \lambda$; (ب) $xy = \lambda$.



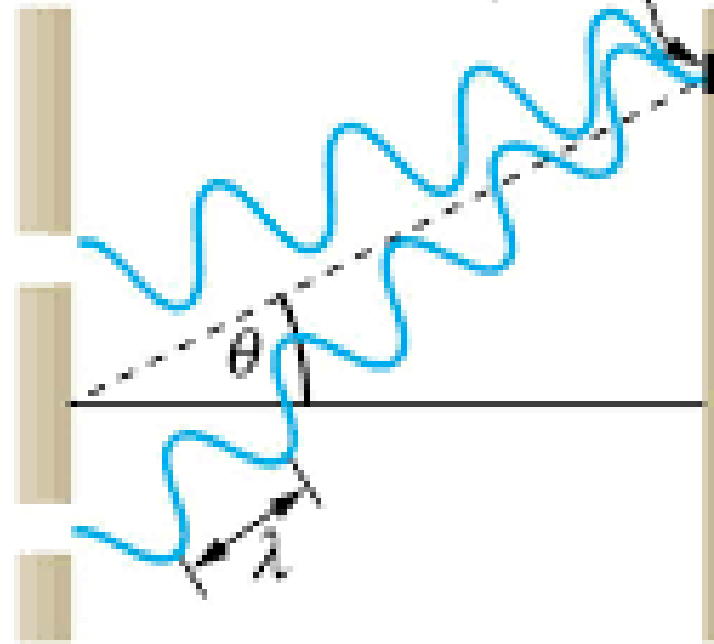
شکل ۸-۶ پراش تابش تکفام به وسیله شکافها.

Dark
(destructive
interference)

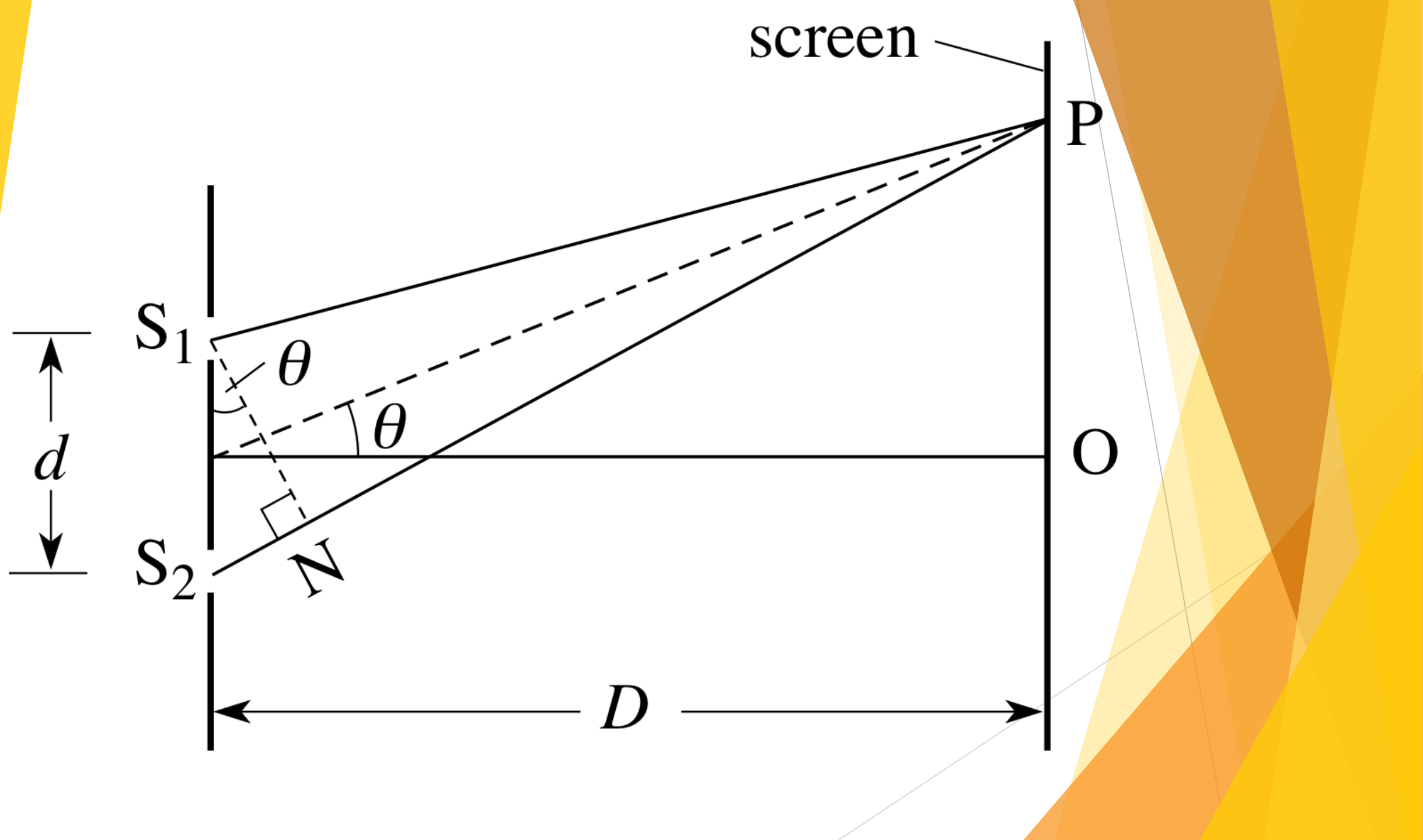


(a)

Bright
(constructive
interference)



(b)



▶ نوار روشن مرکزی دقیقاً در پشت قسمت کدر قرار دارد (نقطه E). این قسمت روشن با توجه به فاصله یکسان دو مسیر روزنه تشریح می شود. در این نقطه تداخل سازنده موج های پراشیده شده از دو شکاف رخ می دهد یعنی امواج خروجی از دو شکاف که طول موج یکسان دارند در نقطه ای که به هم می رسند مسیری یکسان می پیمانند و یکدیگر را تقویت می کنند.

▶ با توجه به شکل، شرایط برای حداکثر تداخل سازنده که به سایر نوار های نورانی منجر می شود بدست می آید. عملاً فاصله ی صفحه از شکاف بسیار بزرگ است پس خطوط نشان داده شده در شکل را می توان موازی در نظر گرفت. دو مثلث BCF و DOE مشابه اند پس زاویه CBF برابر با θ یعنی زاویه پراش است بنابراین:

$$CF = BC \times \sin \theta \quad \blacktriangleright$$

▶ اختلاف مسیر دو پرتویی که از دو شکاف به نقطه D می رسند را می توان برابر با CF در نظر گرفت. برای اینکه پرتو هایی که از دو شکاف در نقطه D به هم برسند همفاز باشند، لازم است که CF برابر با طول موج باشد:

$$\lambda = CF = BC \times \sin \theta \quad \blacktriangleright$$



همچنین تداخل سازنده هنگامی رخ خواهد داد که طول مسیر اضافی ضریبی صحیح از طول موج باشد، پس رابطه کلی را می توان به شکل زیر نوشت :

$$n\lambda = BC \times \sin\theta$$

جابه جایی خطی DE برای باریکه پراشیده شده در طول صفحه پرده تابعی از فاصله پرده و سطح شکاف ها و نیز فاصله بین شکاف ها است :

$$n\lambda = BC \times DE / OD = BC \times DE / OE$$

معادله بالا محاسبه طول موج را با استفاده از سه کمیت قابل اندازه گیری ممکن می سازد. با توجه به فاصله زیاد پرده از شکاف و فاصله کم نقطه D از نقطه E ، میتوان نوشت:

$$OD = OE$$

مثال

► فرض کنید پرده در فاصله $2/00 \text{ m}$ از صفحه شکاف ها قرار داشته باشد و فاصله بین شکاف ها $0/3 \text{ mm}$ باشد. اگر نوار چهارم در فاصله $15/4 \text{ mm}$ از نوار مرکزی قرار گیرد طول موج تابش چقدر است؟

► $4\lambda = 0/300 \text{ mm} \times 15/4 \text{ mm} / (2/00 \text{ m} \times 1000 \text{ mm/m})$

► $\lambda = 5/78 \times 10^{-4} \text{ mm} = 578 \text{ nm}$

عبور تابش

- ▶ مشاهده شده است که سرعتی که در آن تابش در داخل یک ماده شفاف منتشر می شود، کمتر از سرعت آن در خلاء است و به نوع ماده در محیط، غلظت اتم ها، یون ها و مولکول ها وابسته است. بنابراین بین تابش و ماده برهم کنش وجود دارد. چون تغییری در فرکانس تابش رخ نمی دهد، این برهم کنش نمی تواند شامل انتقال دائمی انرژی باشد.
- ▶ ضریب شکست یک محیط معیاری از تاثیر متقابل آن محیط با تابش است:

$$n_i = c/v_i \quad \blacktriangleright$$

- ▶ ضریب شکست برای مایعات $1/8 - 1/3$ و برای جامدات $2/5 - 1/3$ و یا حتی بزرگ تر است.
- ▶ برهم کنش درگیر در عبور می تواند به قطبش تناوبی گونه ی اتمی و مولکولی سازنده محیط یعنی تغییر شکل موقت ابر الکترونی آنها با میدان متناوب تابش الکترومغناطیس مرتبط باشد.

- ▶ در صورت که تابش جذب نشود، قطبش لحظه ای نیاز به زمان 10^{-15} تا 10^{-14} ثانیه زمان نیاز دارد و تابش به حالت اولیه بر می گردد و نشر می شود و تغییر انرژی خالص در این فرایند رخ نمی دهد. یعنی فرکانس تابش ثابت مانده و سرعت انتشار کم خواهد شد.
- ▶ تابش ذرات قطبیده در محیط مادی باید در تمام جهات رخ دهد ولی اگر ذرات کوچک باشند تداخل تخریبی مانع از انتشار قابل توجه تابش در همه جهات به جز مسیر اولیه نور می شود.
- ▶ ولی در محیط حاوی ذرات بزرگتر مانند مولکول های پلیمری و کلویید، تداخل تخریبی ناقص است و بخشی از تابش پراکنده می شود.

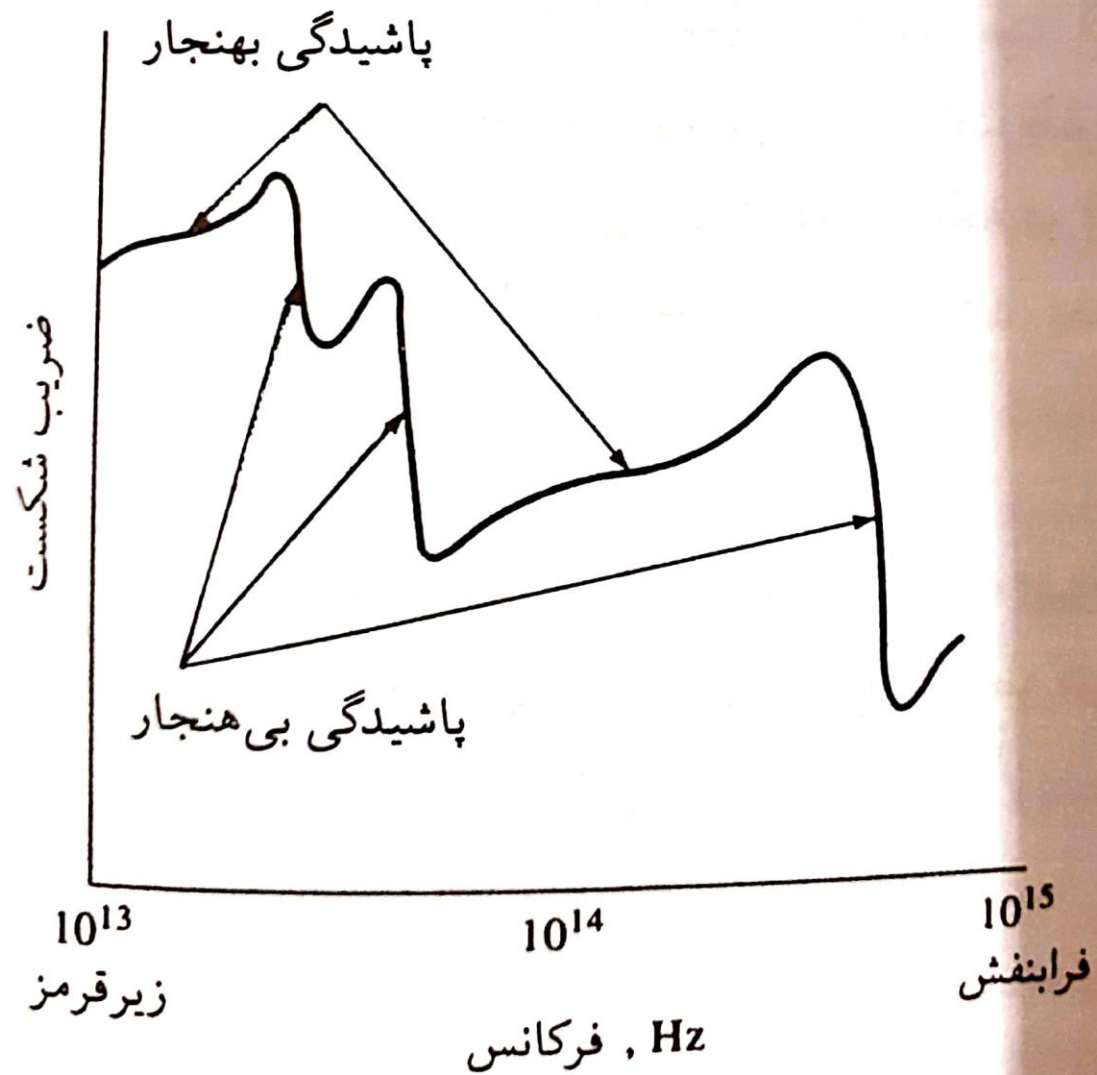
چون سرعت تابش در یک ماده به طول موج وابسته است و C مستقل از این پارامتر است، ضریب شکست همراه طول موج تغییر می کند ($n_i = c/v_i$). تغییر در ضریب شکست یک جسم با طول موج یا فرکانس، پاشیدگی نامیده می شود:

$$n_i = v_1/v_2 = (\lambda_1 \times v)/(\lambda_2 \times v) = \lambda_1/\lambda_2 \quad \blacktriangleright$$

در منحنی های پاشیدگی نواحی بهنجار و بی هنجار دیده می شود. در اولی افزایش تدرجی ضریب شکست با فرکانس دیده می شود ولی در دومی تغییرات تیز دیده می شود. در نوع بی هنجار فرکانس تابش با فرکانس هماهنگ طبیعی مولکول یا اتم یا یون مطابقت دارد و جذب رخ می دهد.

منحنی های پاشیدگی برای انتخاب مواد برای اجزای نوری دستگاه ها مهم هستند. ماده ای که پاشیدگی بهنجار دارد در ناحیه مورد نظر برای ساخت عدسی که ضریب شکست بزرگ و ثابت دارند مناسب هستند.

موادی با ضریب شکست بزرگ و وابسته به فرکانس یعنی بی هنجار برای ساخت منشور مناسب هستند.



شکل ۹-۶ منحنی پاشیدگی نوعی.

شکست تابش

وقتی تابش با زاویه از سطح مشترک بین دو محیط شفاف دارای چگالی مختلف عبور می کند، به علت تفاوت در سرعت تابش در دو محیط تغییر شدیدی در جهت انتشار تابش رخ می دهد که شکست نامیده می شود. وقتی که باریکه تابش از محیط با تراکم کمتر وارد محیط متراکم تر می شود، مسیر باریکه به سمت خط عمود بر سطح مشترک دو محیط رخ می دهد. خم شدن در جهت فاصله گرفتن از خط عمود وقتی مشاهده می شود که چگالی دو محیط برعکس باشد. اندازه شکست با قانون اسنل داده می شود :

$$\sin \theta_1 / \sin \theta_2 = n_2 / n_1 = v_1 / v_2 \quad \blacktriangleright$$

برای سهولت، ضرایب شکست معمولاً نسبت به هوا و نه خلاء به عنوان مرجع اندازه گیری می شود، پس:

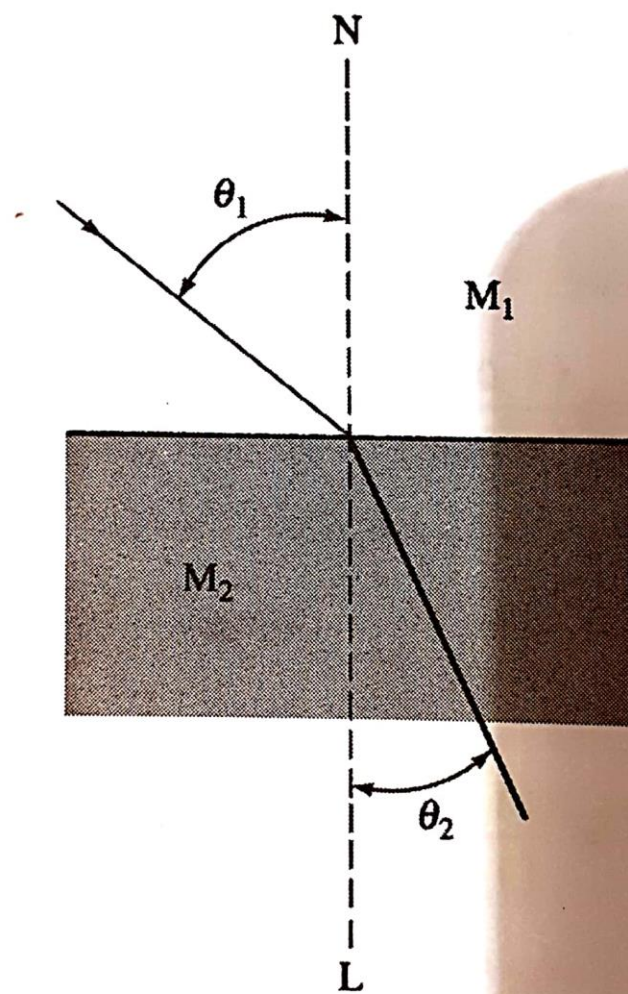
$$n_1 = 1, n_2, \text{vacuum} = \sin \theta_{1, \text{vacuum}} / \sin \theta_2 \quad \blacktriangleright$$

اکثر جداول، ضریب شکست را نسبت به هوا گزارش می دهند. با ضرب کردن این ضریب شکست در ضریب شکست هوا نسبت به خلاء به ضریب شکست اجسام نسبت به خلاء می توان دست یافت:

$$n_{2, \text{air}} = \sin \theta_{1, \text{air}} / \sin \theta_2 \quad \blacktriangleright$$

$$n_{2, \text{vacuum}} / n_{2, \text{air}} = \sin \theta_{1, \text{vacuum}} / \sin \theta_{1, \text{air}} = c / v_{\text{air}} \quad \blacktriangleright$$

$$n_{\text{vacuum}} = 1 / 00027 \times n_{\text{air}} \quad \blacktriangleright$$



شکل ۶-۱۰ شکست نور هنگام عبور از محیط با چگالی کمتر M_1 به محیط با چگالی بیشتر M_2 ، جایی که سرعت کمتر است.

بازتابش تابش

وقتی تابش از سطح مشترک بین دو محیط مادی با ضریب شکست متفاوت عبور می کند، بازتابش رخ می دهد. هرچه تفاوت ضریب شکست دو محیط بیشتر باشد، کسری از تابش که بازتابیده می شود، بیشتر می شود. برای باریکه ای که عمود بر سطح مشترک می تابد، کسر بازتابیده با معادله زیر داده می شود:

$$I_r/I_0 = (n_2 - n_1)^2 / (n_2 + n_1)^2 \quad \blacktriangleright$$

مثال

کل اتلاف بازتابندگی برابر مجموع اتلافها در هر یک از سطوحهای مشترک است. برای اولین سطح مشترک (هوا و شیشه) می توان نوشت

$$\frac{I_{r1}}{I_s} = \frac{(1.50 - 1.00)^2}{(1.50 + 1.00)^2} = 0.040$$

شدت باریکه به $I_s = 0.960 I_s$ (کاهش می یابد. اتلاف بازتابش در سطح مشترک شیشه با آب با رابطه زیر داده می شود

$$\frac{I_{r2}}{0.960 I_s} = \frac{(1.50 - 1.33)^2}{(1.50 + 1.33)^2} = 0.0036$$

$$I_{r2} = 0.0035 I_s$$

شدت باریکه باز هم به $0.957 I_s$ (کاهش می یابد. در سطح مشترک آب با شیشه

$$\frac{I_{r3}}{0.957 I_s} = \frac{(1.50 - 1.33)^2}{(1.50 + 1.33)^2} = 0.0036$$

$$I_{r3} = 0.0035 I_s$$

و شدت باریکه برابر $0.953 I_s$ می شود. در نهایت، بازتابش در سطح مشترک شیشه با هوا خواهد شد

$$\frac{I_{r4}}{0.953 I_s} = \frac{(1.50 - 1.00)^2}{(1.50 + 1.00)^2} = 0.0400$$

$$I_{r4} = 0.038 I_s$$

کل اتلاف بازتابش I_{rt} می شود

$$I_{rt} = 0.040 I_s + 0.0035 I_s + 0.0035 I_s + 0.038 I_s$$

$$= 0.085 I_s$$

و بنابراین

$$\frac{I_{rt}}{I_s} = 8.5\% \text{ یا } 8.5\%$$

درصد اتلاف شدت تابش مربوط به باریکه ای عمودی

از نور زرد را هنگامی که از درون یک سلول شیشه ای

حاوی آب عبور می کند، حساب کنید.

فرض کنید که برای تابش زرد ضریب شکست

شیشه $1/5$ و برای آب $1/33$ و برای هوا $1/0$ باشد.

▶ اتلافهایی مانند آنچه که در مثال قبل نشان داده شد در دستگاه های نوری مختلف از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است.

▶ اتلاف بازتابی در یک سطح صیقلی شیشه یا کوارتز در اثر افزایش زاویه فرودی باریکه تا حدود ۶۰ درجه فقط به مقدار کمی افزایش می یابد. با وجود این در زوایای بالاتر از ۶۰ درجه، درصد تابش بازتابیده شده به سرعت افزایش می یابد و در زاویه فرودی ۹۰ درجه به صد درصد می رسد.

پراکندگی تابش

- ▶ عبور تابش از داخل ماده می تواند به صورت بازداري لحظه ای انرژی تابشی بوسیله یون ها، اتم ها و یا مولکول ها و متعاقب آن نشر تابش در تمام جهات با بازگشت ذرات به حالت اولیه تصور کرد. وقتی که ذرات نسبت به طول موج تابش کوچک باشند، تداخل تخریبی تقریباً تمام تابش دوباره نشر شده را در همه جهات به جزء تابشی که در مسیر اولیه حرکت می کند، حذف می کند.
- ▶ به نظر می رسد که مسیر باریکه تابش در نتیجه برهم کنش تغییر نمی کند. ولی مشاهده دقیق نشان می دهد که کسری بسیار کوچکی از تابش در تمام زوایا از مسیر اولیه عبور می کند و شدت این تابش پراکنده شده با بزرگتر شدن اندازه ذرات زیاد می شود.

پراکندگی رایلی

- ▶ پراکندگی بوسیله مولکول ها یا تجمعی از آنها که ابعادشان به مراتب کوچک تر از طول موج تابش است، پراکندگی رایلی نامیده می شود. شدت این پراکندگی به طول موج (اثر معکوس توان چهارم) ابعاد ذرات مسئول پراکندگی و قطبش پذیری آنها ارتباط دارد.
- ▶ تجلی هر روزه این پدیده، آبی بودن آسمان است که در اثر پراکندگی زیادتر طول موجهای کوتاهتر طیف مرئی یعنی آبی ناشی می شود.

پراکندگی بوسیله مولکول های بزرگ

▶ در مورد ذرات با ابعاد کلوییدی، پراکندگی به حدی شدت می یابد که با چشم غیر مسلح نیز دیده می شود که به آن اثر تیندال می گویند. اندازه گیری تابش پراکنده شده در تعیین اندازه و شکل مولکول های پلیمری و ذرات کلوییدی استفاده می شود.

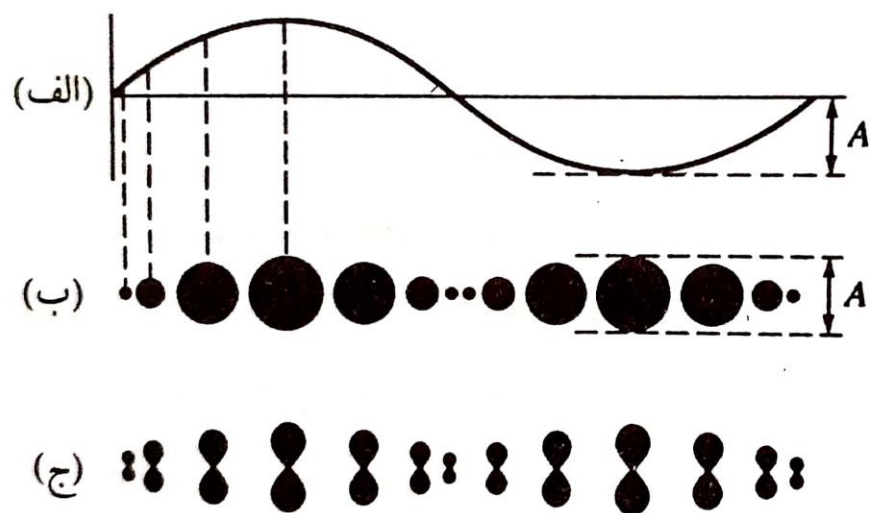
پراکندگی رامن

▶ این نوع پراکندگی با پراکندگی معمولی این تفاوت را دارد که در این حالت تغییرات فرکانس تابش پراکنده به صورت کوانتیده هستند. این تغییرات از گذارهای بین ترازهای انرژی ارتعاشی ناشی می شود که در اثر فرایند قبضش در مولکول بوجود می آیند.

قطبش تابش

▶ تابش معمولی متشکل از دسته ای از موج الکترومغناطیس است که در آنها ارتعاشات به طور مساوی بین یک سری از صفحات بینهایت زیاد توزیع می شود که مرکز آنها در طول مسیر باریکه است.

▶ از دید مقطع انتهایی، باریکه ای از تابش تکفام را می توان به صورت یک مجموعه نامتناهی از بردارهای الکتریکی در نظر گرفت که از صفر تا ماکسیمم دامنه نوسان می کنند.

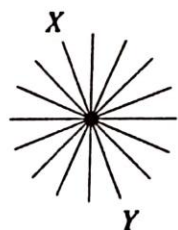


شکل ۱۱-۶ تابش قطبیده مسطح و ناقطبیده: (الف) دید مقطع عرضی باریکه ای از تابش تکفام، (ب) دید انتهایی پیاپی تابش در (الف) اگر ناقطبیده باشد، و (ج) دید انتهایی پیاپی تابش در (الف) اگر در محور عمودی قطبیده مسطح باشد.

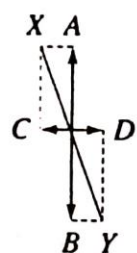
شکل زیر تعدادی از بردار های نشان داده شده در شکل قبل را نشان میدهد (الف) در حالتی که موج در ماکسیمم مقدار خود است.

برداری که از این صفحات مثلاً صفحه XY می تواند به دو جزء سازنده عمود برهم AB و CD تفکیک شود.

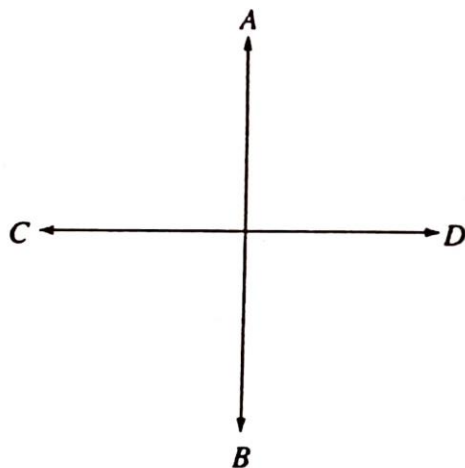
اگر دو جزء تمام صفحات نشان داده شده در شکل (ب) ترکیب شوند، برآیند آنها بصورت زیر خواهد بود (ج) که حذف یکی از این صفحات منجر به باریکه ای می شود که قطبیده مسطح است.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۶-۱۲ (الف) چند بردار الکتریکی باریکه ای که عمود بر صفحه کاغذ حرکت می کند. (ب) تفکیک یک بردار در صفحه XY به دو جزء عمود بر هم، (ج) برآیند موقعی که تمام بردارها تفکیک شده اند (طبق مقیاس نیست).

پس بردار الکتریکی برآیند یک باریکه قطبیده مسطح، یک صفحه تنها را در فضا اشغال می کند. تابش الکترومغناطیسی قطبیده مسطح بوسیله برخی از منابع انرژی تولید می شوند، مثلاً امواج رادیویی خارج شده از یک آنتن و میکروموج های تولید شده بوسیله یک لوله کلیسترون.

تابش مرئی و فرابنفش حاصل از آسایش یک اتم یا مولکول برانگیخته نیز قطبیده مسطح است، اما باریکه حاصل از چنین منابعی قطبش نهایی ندارد زیرا این باریکه از تعدادی از قطارهای طول موج تولید شده بوسیله تعداد غیرقابل شمارشی از رویداد های اتمی یا مولکولی منفرد تشکیل شده اند. صفحه قطبش امواج منفرد تصادفی است، بنابراین در تابش نهایی قطبش منفرد وجود نخواهد داشت.

تابش مرئی و فرابنفش قطبیده همچنین با عبور تابش از درون محیطی که بطور گزینشی تابش را که در یک صفحه ارتعاش جذب یا بازتابیده می کند و یا می شکند، تولید می شود.

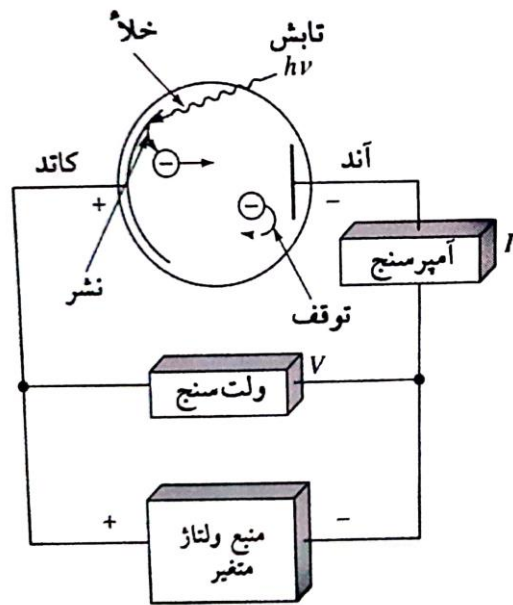
خواص مکانیک کوانتومی

وقتی که تابش الکترومغناطیس جذب یا نشر می شود، یک انتقال دائم انرژی از شی نشر کننده به محیط جاذب رخ می دهد. برای توصیف این پدیده ها لازم است که تابش الکترومغناطیس را به صورت مجموعه ای از امواج در نظر بگیریم، بلکه بصورت جریانی از ذرات مجزا به نام فوتون یا کوانتا در نظر بگیرید. نیاز به یک الگوی ذره ای برای تابش در نتیجه کشف اثر فوتواکتরিক در قرن ۱۹ آغاز شد.

اثر فوتوالکتریک

در سال ۱۸۸۷ این پدیده بوسیله هرتز مشاهده شد. او گزارش داد که بین دو کره بارداد وقتی جرقه آسانتر تولید میشود که سطح این دو کره با نور روشن شده باشد. بررسی های بعدی بوسیله انیشتین با وسیله ای به نام فوتولوله خلاء انجام شد.

شمایی از یک مدار فوتولوله ای مشابه با مداری که میلیکان برای بررسی اثر فوتوالکتریک بکار برد، در شکل زیر نشان داده شده است.



شکل ۱۳-۶ دستگاه برای مطالعه اثر فوتوالکتریک.

▶ سطح فوتوکاتد در سمت چپ معمولاً باید فلز قلیایی یا ترکیبی از آن پوشانده می شود. ولی فلزات دیگر نیز می توانند استفاده شوند. وقتی تابش تکفام بر روی فوتوکاتد بیافتد، الکترون ها از سطح آن با گستره ای از انرژی جنبشی نشر می شود. تا وقتی که ولتاژ اعمال شده V بین آند و کاتد مثبت باشد، الکترون ها از چپ به راست از درون فوتولوله حرکت می کنند تا شدت جریان I را در مدار تولید کنند. وقتی که ولتاژ طوری تنظیم شود که آند نسبت به کاتد کمی منفی شود، فوتوالکترون ها بوسیله آند دفع می شوند و فوتوجریان کم می شود. ولی در این نقطه از آزمایش برخی الکترون ها به حد کافی انرژی جنبشی دارند تا بر پتانسیل منفی اعمال شده بر آند غلبه کنند و جریان مشاهده شود.

▶ آزمایش را میتوان با فوتولوله هایی که با مواد مختلف لوله فوتوکاتد پوشانده شده، تکرار کرد. در هر آزمایش، فوتوجریان بصورت تابعی از ولتاژ اعمال شده V و ولتاژ V_0 (ولتاژ توقف) که در آن فوتوجریان دقیقاً صفر می شود، اندازه گیری می گردد. ولتاژ منفی که در آن فوتوجریان صفر می شود، ولتاژ توقف نامیده می شود.

این پتانسیل متناظر با پتانسیلی است که در آن اکثر الکترون های پرنرژی خارج شده از کاتد درست در آند دفع می شوند. در صورتی که ولتاژ توقف را در بار الکترون ضرب کنیم مقیاسی از انرژی جنبشی پرنرژی ترین الکترون های نشر شده را بر حسب ژول بدست می آوریم. وقتی که این آزمایش برای فرکانس های مختلف نور تکفام تکرار شود، نتایج زیر مشاهده می شود:

۱- وقتی که نور با فرکانس ثابت در پتانسیل منفی اعمال شده کوچک روی آنها متمرکز شود، فوتوجریان بطور مستقیم متناسب با شدت نور فرودی است.

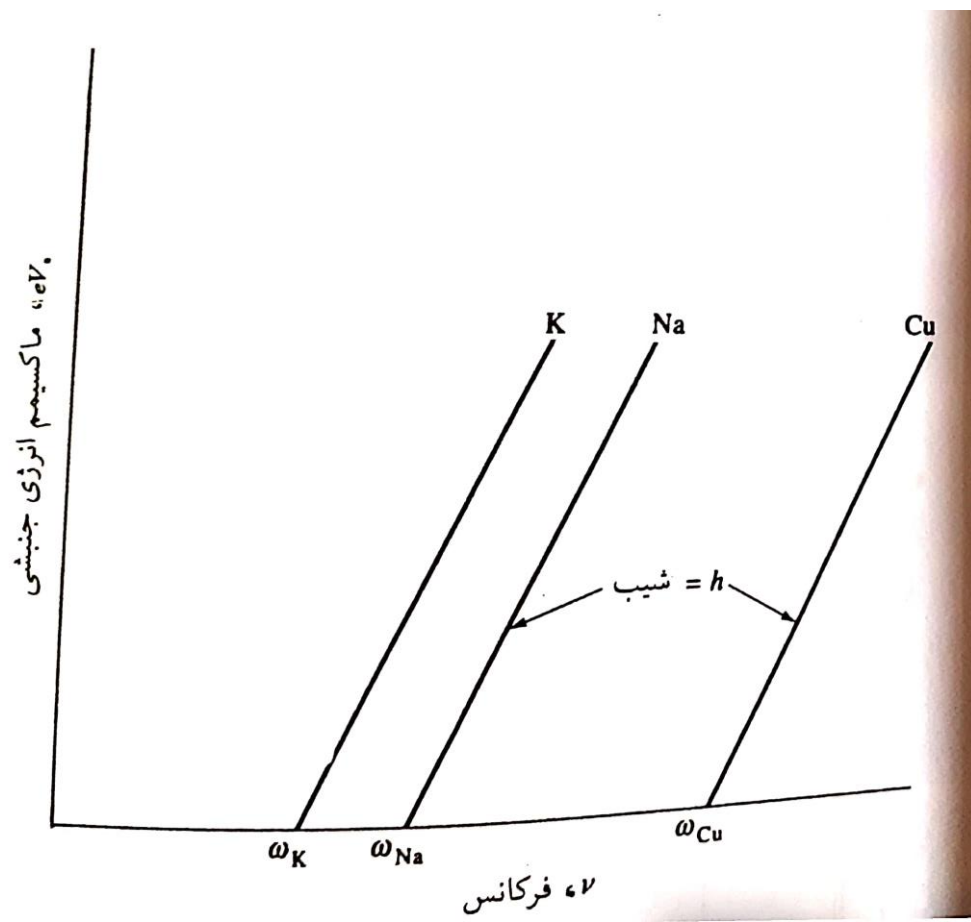
۲- بزرگی ولتاژ توقف به فرکانس تابش فرود آمده روی فوتوکاتد ارتباط دارد.

۳- ولتاژ توقف به ترکیب شیمیایی ماده پوشاننده فوتوکاتد بستگی دارد.

۴- ولتاژ توقف مستقل از شدت تابش فرودی است.

با توجه به مشاهدات نتیجه می شود که تابش الکترومغناطیس شکلی از انرژی است که الکترون ها را از سطوح فلزی آزاد می کند و به این الکترون انرژی کافی جنبشی می دهد تا بتوانند به سمت آند که دارای بار منفی است، حرکت کنند. علاوه بر این، تعداد فوتوالکترون های آزاد شده متناسب با شدت تابش فرودی است.

نتایج این آزمایشات در شکل نشان داده شده است. در این نمودار، ماکسیمم انرژی جنبشی یا انرژی توقف ($e \times V_0$) فوتوالکترون ها را در برابر فرکانش برای سطوح فوتوکاتد پتاسیم، سدیم و مس نشان داده شده است. سایر سطوح با جنس های متفاوت نمودار هایی با شیب های (h) یکسان ولی طول از مبدا (W) متفاوت می دهند. این نمودار ها با رابطه صفحه بعد تشریح می شوند و W تابع کار است.



▶ پس انرژی فوتون فرودی برابر با انرژی جنبشی فوتوالکترون خارج شده به اضافه انرژی لازم برای کندن فوتوالکترون از سطح است. با استفاده از ماهیت موجی، توضیح اثر فوتوالکتریک غیر ممکن است. در این حالت انرژی بجای بسته ای، بصورت یکنواخت (موجی) توزیع می شود و هیچ الکترونی انرژی کافی بدست نمی آورد. شکل دیگر رابطه بالا به صورت زیر است:

$$E = h\nu = hc/\lambda = e \times V_0 + w \quad \blacktriangleright$$

مثال

- ▶ الف-انرژی یک فوتون پرتو ایکس با طول موج $5/3 \text{ \AA}$ آنگستروم و
- ▶ ب-فوتون مرئی با طول موج 530 nm را حساب کنید.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$E = \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s}) \times (3.00 \times 10^8 \text{ m/s})}{5.30 \text{ \AA} \times (10^{-10} \text{ m/\AA})} \quad (\text{الف})$$

$$= 3.75 \times 10^{-16} \text{ J}$$

انرژی تابشی در ناحیه پرتو ایکس معمولاً برحسب الکترون ولت بیان می‌شود، انرژی به دست آمده به وسیله یک الکترون که با عبور از میان پتانسیلی برابر یک ولت شتابدار می‌شود. در جدول تبدیل صفحه داخلی جلد روی این کتاب، می‌بینیم که $1 \text{ J} = 6.24 \times 10^{18} \text{ eV}$.

$$E = 3.75 \times 10^{-16} \text{ J} \times (6.24 \times 10^{18} \text{ eV/J})$$

$$= 2.34 \times 10^3 \text{ eV} \quad (\text{ب})$$

(ب)

$$E = \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s}) \times (3.00 \times 10^8 \text{ m/s})}{530 \text{ nm} \times (10^{-9} \text{ m/nm})}$$

$$= 3.75 \times 10^{-19} \text{ J}$$

برای کمک به بحث مربوط به ارتباط بین انرژی فوتون جذب شده و انرژی پیوندهای شیمیایی معمولاً انرژی تابش در ناحیه مرئی به جای فوتون kJ/mol ، بیشتر برحسب kJ/mol بیان می‌شود.

$$E = 3.75 \times 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{فوتون}}$$

$$\times \frac{(6.02 \times 10^{23} \text{ فوتون})}{\text{مول}} \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{J}}$$

$$= 226 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

حالت های انرژی گونه های شیمیایی

▶ نظریه کوانتومی ماکس پلانک دارای دو فرضیه:

▶ ۱- اتم ها، یون ها و مولکول ها می توانند تنها در حالت های مشخص گسسته که با مقادیر معینی انرژی مشخص می شوند، وجود داشته باشند. وقتی گونه ای حالات خود را تغییر می دهد، مقداری انرژی جذب یا نشر می کند که دقیقاً برابر با اختلاف انرژی بین حالت ها است.

▶ ۲- وقتی که اتم ها، یون ها و مولکول ها برای رفتن از یک حالت انرژی به حالت دیگر تابش را جذب یا نشر می کنند، فرکانس یا طول موج با اختلاف انرژی بین دو حالت رابطه زیر را دارد:

$$E_1 - E_0 = h\nu = hc/\lambda \quad \blacktriangleright$$

▶ برای اتمها یا یون ها در حالت عنصری، انرژی هر حالت معین از حرکت الکترون ها حول هسته با بار مثبت ناشی می شود. پس حالت های انرژی مختلف را حالت های پایه می نامند. مولکول ها علاوه بر دارا بودن حالت های الکترونی، حالت های ارتعاشی کوانتیده نیز دارند که مربوط به انرژی ارتعاشات بین اتمی هستند و حالت های چرخشی کوانتیده که از چرخش مولکول ها حول مرکز ثقل خود ناشی می شوند.

▶ پایین ترین حالت انرژی یک اتم یا مولکول را حالت پایه می گویند. حالت های با انرژی بالاتر را حالت های برانگیخته می نامند. بطور کلی، در دمای اتاق گونه های شیمیایی در حالت پایه خود هستند.

نشر تابش

- ▶ وقتی ذرات برانگیخته با از دست دادن انرژی مازاد به صورت فوتون به ترازهای پایین تر انرژی برمی گردند، تابش الکترومغناطیس حاصل شده و نشر می شود. برانگیختگی می تواند به اشکال مختلفی رخ دهد (بمباران الکترونی یا بمباران با ذرات بنیادی دیگر، قرار گرفتن در معرض یک جرقه جریان متناوب با پتانسیل بالا، گرما دادن در یک قوس الکتریکی یا یک شعله یا جذب تابش الکترومغناطیس). بنابراین
- ▶ ۱- یک بمباران با الکترون ها یا سایر ذرات بنیادی معمولاً به نشر تابش ایکس (X ray) منجر می شود و
- ▶ ۲- قرار گرفتن در معرض یک جرقه متناوب جریان الکتریکی و یا گرمای شعله یا یک قوس یا کوره، تابش فرابنفش مرئی یا زیر قرمز می دهد و
- ▶ ۳- تابش دهی با باریکه ای از تابش الکترومغناطیس منجر به نشر فلورسانس می شود. واکنش های شیمیایی گرماده که نورتابی شیمیایی نامیده می شود.

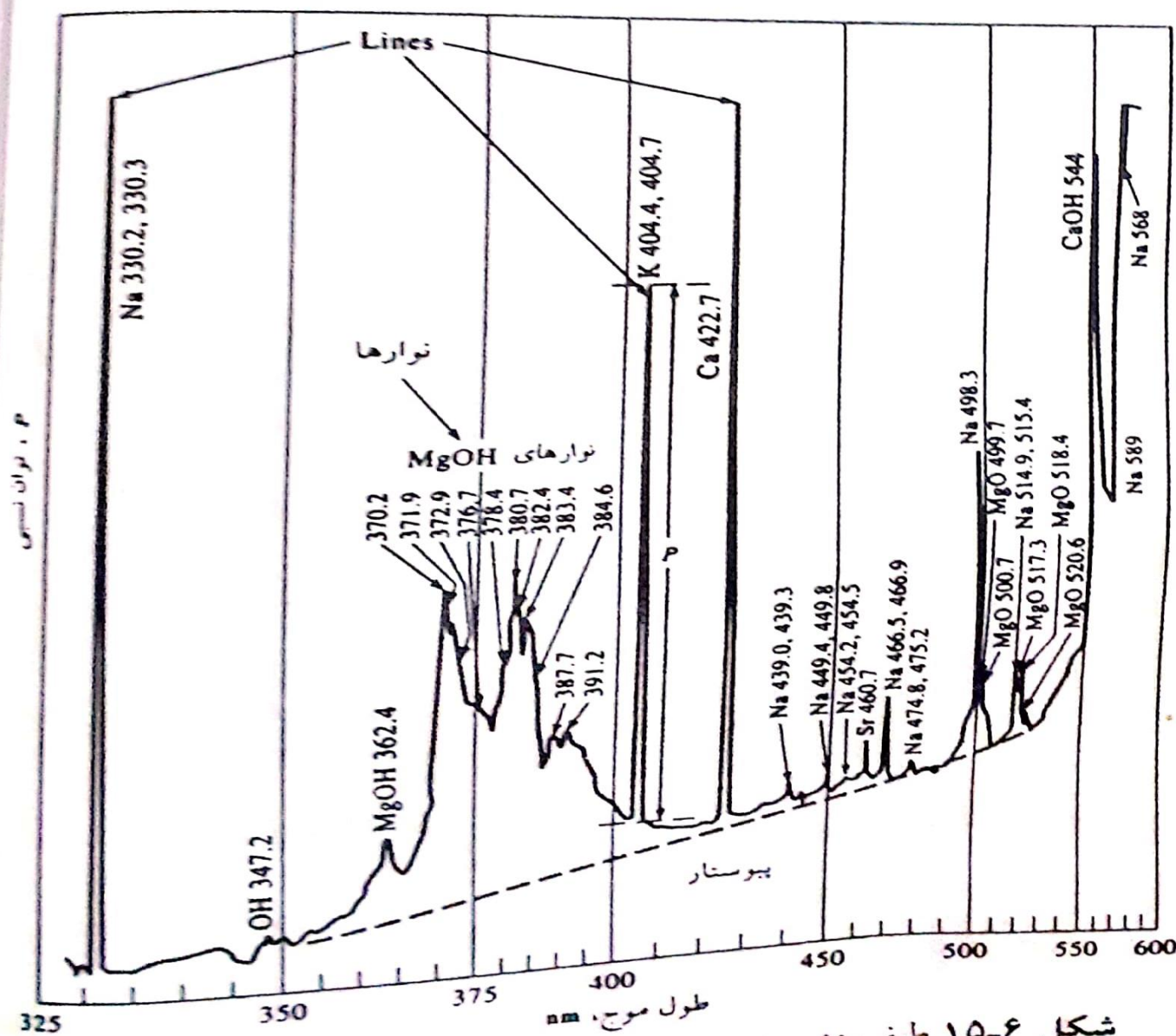
تابش حاصل از یک منبع برانگیخته به سهولت بوسیله طیف نثری مشخص می شود که معمولاً نمودار توان نسبی تابش نثر شده بصورت تابعی از طول موج یا فرکانس است.

سه نوع طیف نثری داریم: خطی (line)، نواری (band) و پیوسته (continuum).

طیف خطی متشکل از یک سری پیک کاملاً مشخص و تیز است که بوسیله اتم های منفرد بوجود می آید.

طیف نواری متشکل از چند گروه خط با فواصل بسیار نزدیک است که به طور کامل تفکیک نشده است. منبع طیف های نواری، مولکول ها یا رادیکال ها هستند.

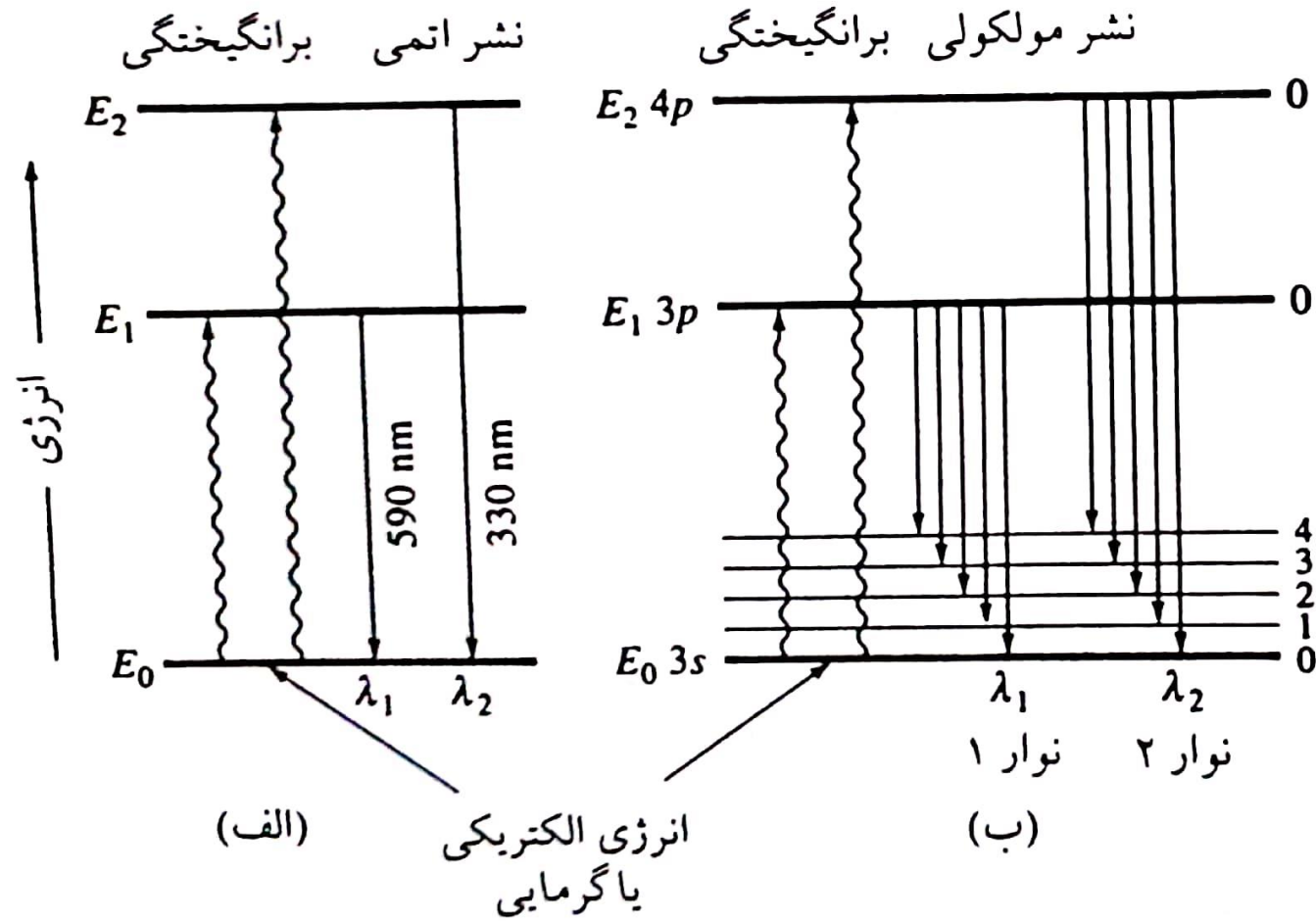
قسمت پیوسته طیف مسئول افزایش در زمینه طیف است که در طول موجهای بالاتر بطور معمول ۳۵۰ نانومتر به بالا دیده می شود. طیف های خطی و نواری روی پیوسته سوار شده اند.



شکل ۱۵-۶ طیف نشری یک شور آب به دست آمده با یک شعله اکسی هیدروژن [۲].

طیف های خطی

- ▶ در نواحی UV و Vis، خطوط طیفی وقتی تولید می شوند که گونه های نشرکننده ذرات اتمی منفرد باشند که در فاز گازی کاملاً از یکدیگر جدا هستند. ذرات منفرد در یک گاز مستقل از یکدیگر عمل می کنند و طیف حاصل متشکل از یکسری خطوط تیز با پهنای حدود $10^{-4} \text{ \AA}$ است. این خطوط برای سدیم، پتاسیم، استرانسیم و کلسیم در فاز گازی شناسایی شده اند.
- ▶ شکل زیر منبع دو خط نشری را در طیف نشری یک عنصر به عنوان نمونه نشان می دهد. خط افقی با نماد E0 مربوط به پایین ترین حالت انرژی یا حالت پایه اتم است. خطوط افقی با نماد E1 و E2 دو تراز الکترونی با انرژی بالاتر هستند. مثلاً الکترون خارجی تک در حالت پایه E0 برای سدیم در اربیتال 3s قرار دارد.



شکل ۶-۱۷ نمودار ترازهای انرژی برای (الف) اتم سدیم که منبع یک طیف خطی را نشان می‌دهد و (ب) یک مولکول ساده که منبع یک طیف نواری را به نمایش می‌گذارد.

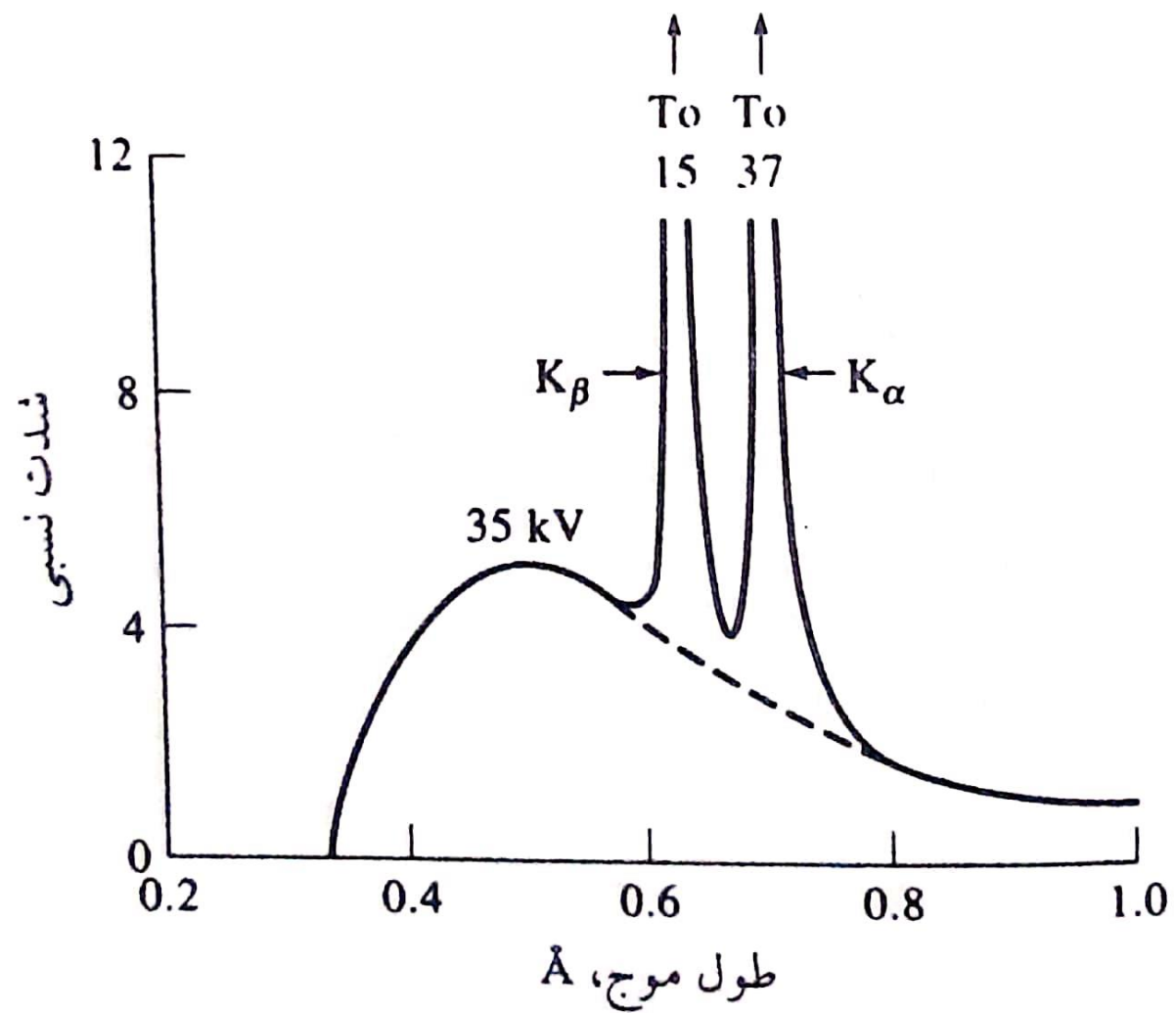
▶ بنابراین تراز انرژی $E1$ انرژی اتم را وقتی که این الکترون بوسیله جذب انرژی گرمایی، الکتریکی و تابشی به حالت $3p$ ارتقاء می یابد، به نمایش می گذارد. ارتقاء بوسیله پیکان موجدار کوتاه تر انجام می شود. بعد از 10^{-8} s اتم به حالت پایه برمی گردد و فوتونی نشر می کند که فرکانس و طول موج آن با رابطه زیر داده می شود:

$$\nu_1 = (E1 - E0)/h \quad \blacktriangleright$$

$$\lambda_1 = hc/(E1 - E0) \quad \blacktriangleright$$

▶
برای سدیم، $E2$ مربوط به انتقال به $4p$ است نه $4s$.

طیف های خطی تابش ایکس نیز بوسیله انتقالات الکترونی تولید می شوند. در این حالت، الکترون های درگیر در انتقال از درونی ترین اربیتال ها هستند. بنابراین برخلاف نشر UV و Vis ، طیف پرتو ایکس یک عنصر مستقل از محیط ذره است. مثلاً طیف نشری ایکس برای Mo بدون توجه به اینکه نمونه برانگیخته فلز مولیبدن باشد یا سولفید آن و یا محلول آبی یک کمپلکس آنیونی آن، یکسان خواهد بود.



شکل ۶-۱۶ طیف نشری پرتو ایکس فلز مولیبدن.

طیف های نواری

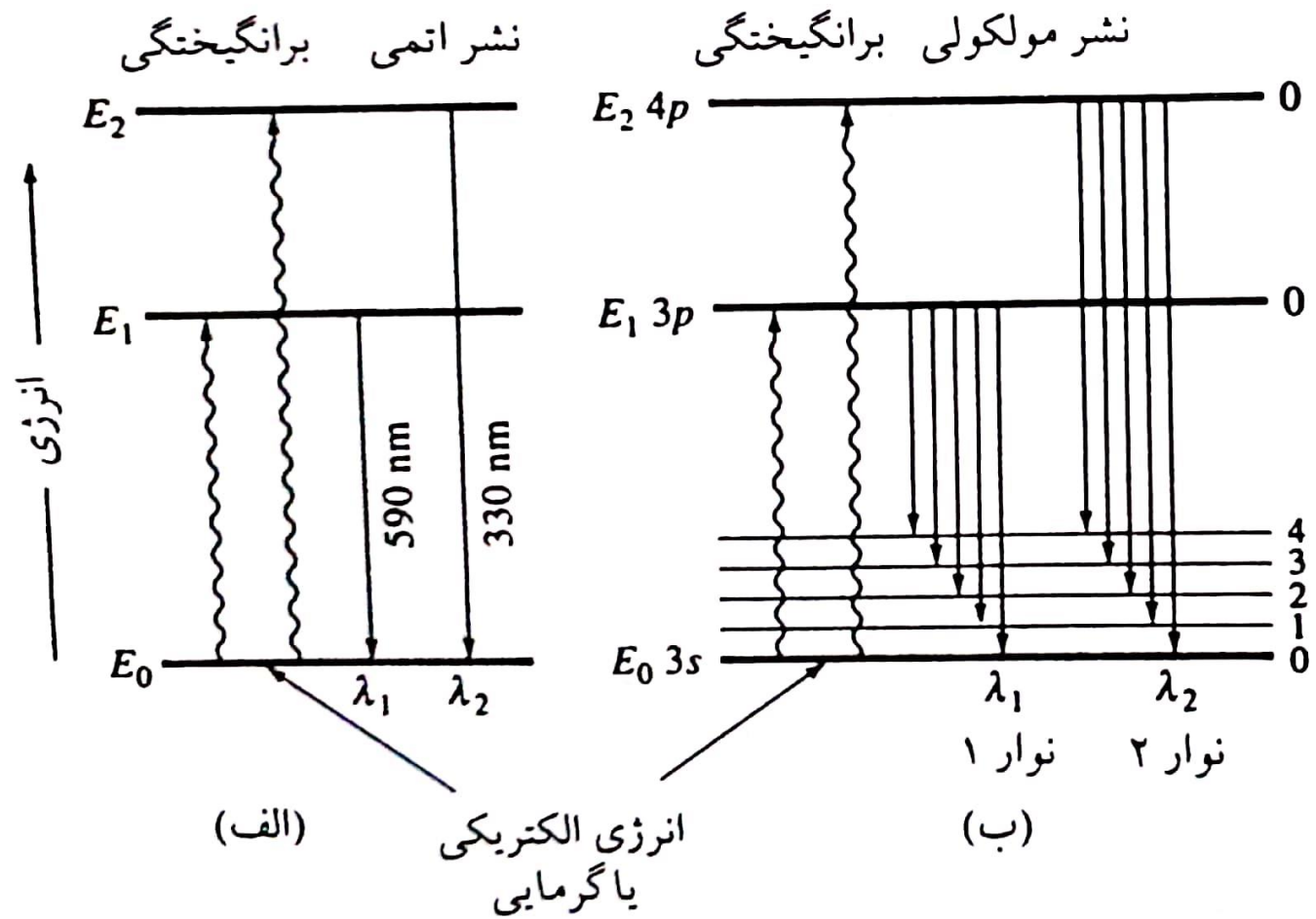
▶ برای طیف نواری نشری در مولکولها، سطوح ارتعاشی حالت های برانگیخته بالاتر مهم نیستند. این طیفهای نواری زمانی مشاهده می شوند که رادیکالها یا مولکولهای کوچک گازی موجود باشند. مثلاً برای گونه هایی مثل OH ، MgO و MgOH طیف نشری متشکل از یکسری خطوط نزدیک به هم می باشند که بوسیله دستگاه از هم جدا نشده اند. این نوار ها از تراز های ارتعاشی کوانتیده بی شماری ناشی می شوند که روی تراز الکترونی حالت پایه یک مولکول سوار شده اند.

▶ در شکل تراز انرژی برای یک مولکول به عنوان مثال نشان داده شده است. چند تا از ترازهای ارتعاشی زیاد مربوط به حالت پایه نیز نشان داده شده است. ترازهای ارتعاشی مربوط به حالت های برانگیخته نشان داده نشده اند زیرا طول عمر یک حالت ارتعاشی برانگیخته در مقایسه با یک حالت برانگیخته الکترونی بسیار کوتاهتر است و ایجاد نمی شوند (S 10^{-15} در مقابل S 10^{-11}). یک نتیجه این تفاوت بسیار زیاد در طول عمر این است که چنانچه الکترونی که به یکی از الکترون های ارتعاشی بالاترین حالت الکترونی برانگیخته منتقل شود، قبل از اینکه انتقال الکترونی به حالت پایه انجام دهد، آسایش به پایین ترین تراز ارتعاشی آن محقق می شود.

▶ بنابراین تابش تولید شده بوسیله برانگیختگی الکتریکی یا گرمایی گونه های چند اتمی تقریباً همیشه از انتقال از پایین ترین تراز ارتعاشی یک حالت الکترونی برانگیخته به هر یک از ترازهای ارتعاشی حالت پایه می باشد.

▶ مکانیسمی که این آسایش رخ می دهد شامل انتقال انرژی اضافی به اتم های دیگر از طریق برخورد در آسایش ارتعاشی است. این فرایند در سرعت بسیار زیاد رخ می دهد. آسایش از یک حالت الکترونی به حالت الکترونی دیگر نیز بوسیله برخورد انجام می شود ولی سرعت این فرایند به حدی کند است که آسایش بوسیله آزاد شدن فوتون غلبه می یابد.

▶ در شکل قبل، ۲ نوار تابشی متشکل از ۶ خط نزدیک به نشان داده شده است. برای یک مولکول واقعی تعداد این خطوط منفرد بسیار زیاد است زیرا علاوه بر حالت های ارتعاشی بیشمار، حالت های چرخشی بسیار زیادی روی هریک از این سطوح ارتعاشی سوار می شوند.



شکل ۶-۱۷ نمودار ترازهای انرژی برای (الف) اتم سدیم که منبع یک طیف خطی را نشان می‌دهد و (ب) یک مولکول ساده که منبع یک طیف نواری را به نمایش می‌گذارد.

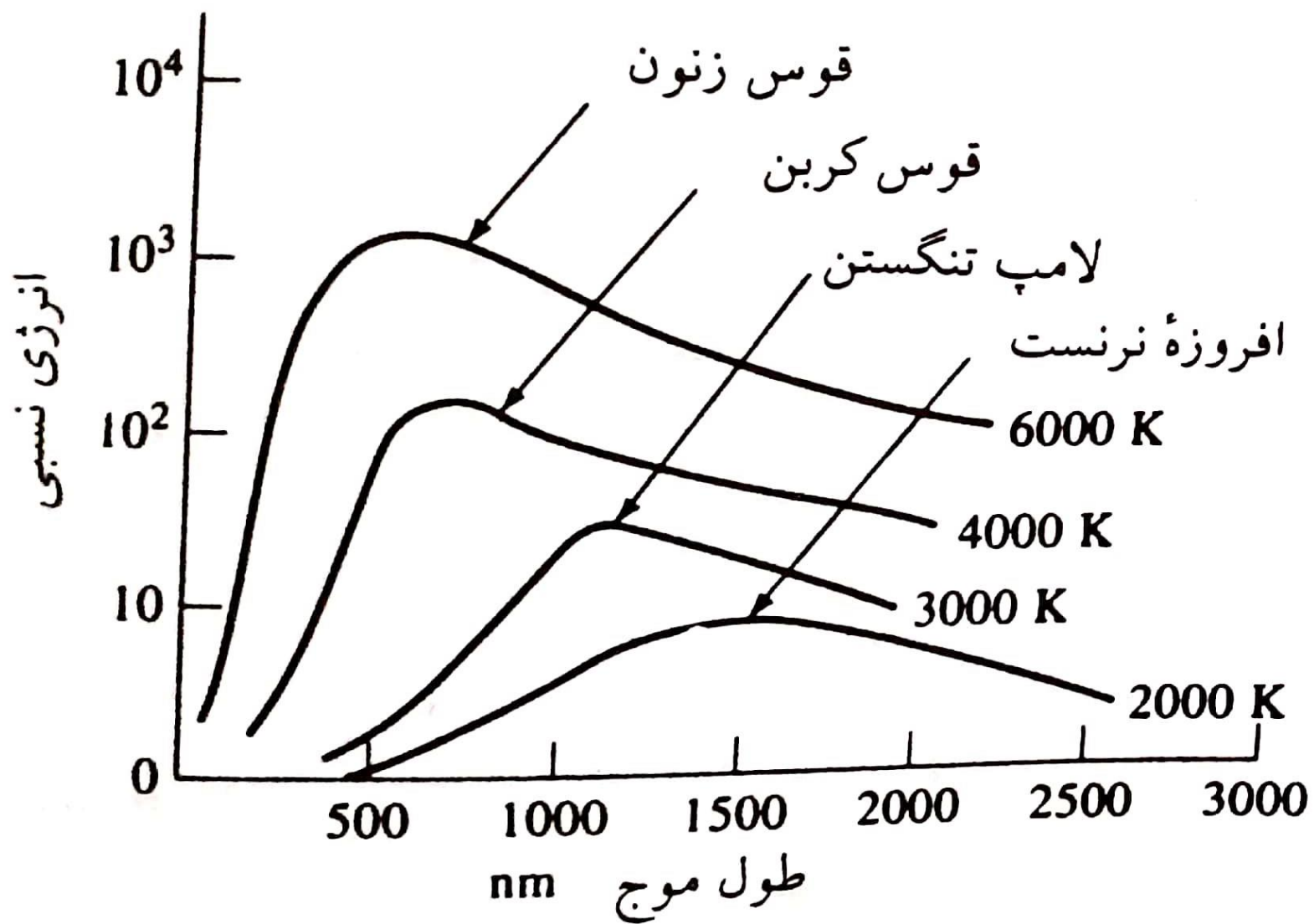
▶ اختلاف انرژی بین تراز های چرخشی با چند مرتبه بزرگی کوچکتر از اختلاف بین حالت های ارتعاشی است. پس یک نوار مولکولی حقیقی از خطوط بسیار زیادتری نسبت به شکل تشکیل شده و این خطوط به هم بسیار نزدیکترند.

طیف های پیوسته

همانند شکل نشان داده شده، طیف پیوسته واقعی وقتی تولید می شود که جامدات تا حالت التهاب گرم شوند. تابش گرمایی از این نوع که تابش جسم سیاه نام دارد، مشخصه دمای سطح نشر کننده است تا ماده ای که سطح از آن تشکیل شده است. تابش جسم بوسیله نوسانات بیشمار اتمی و مولکولی برانگیخته در جامد متراکم با انرژی گرمایی تولید می شود.

با افزایش دما، پیک های انرژی به سمت طول موج های کوچکتر منتقل می شوند. واضح است برای اینکه یک منبع انرژی گرمایی بتواند کسر قابل توجهی از انرژی خود به صورت تابش فرابنفش نشر کند، به دماهای بسیار بالاتر نیاز است. قسمتی از تابش زمینه ای پیوسته در طیف شعله ها احتمالاً نشر گرمایی از ذرات ملتهب در شعله است. این زمینه با نزدیک شدن به ناحیه فرابنفش یعنی ۳۵۰ نانومتر به سرعت کم می شود.

جامدات گرما داده شده منابعی مهم برای تابش زیرقرمز، مرئی و فرابنفش برای دستگاه های تجزیه ای هستند.



شکل ۶-۱۸ منحنیهای تابش جسم سیاه.

جذب تابش

- ▶ وقتی تابش از درون لایه ای از جامد، مایع یا گاز عبور می کند، برخی از فرکانسها ممکن است بطور گزینشی بوسیله فرایندی به نام جذب، حذف شوند. فرایندی که در آن انرژی تابش الکترومغناطیس به اتمها، یونها یا مولکولهای سازنده نمونه منتقل می شود. جذب باعث ارتقاء این ذرات از حالت معمولی یا پایه در دمای اتاق به یک یا چند حالت برانگیخته با انرژی بیشتر می شود.
- ▶ با توجه به نظریه کوانتومی، اتمها، یونها یا مولکولها تعداد محدودی تراز انرژی گسسته دارند. برای رخ دادن جذب، انرژی فوتون فرودی باید با تفاوت انرژی بین حالت پایه و یکی از حالت های برانگیخته گونه جاذب دقیقاً برابر شود. از آنجا که تفاوت های انرژی برای هرگونه منحصر بفرد است، مطالعه فرکانس های تابش جذب شده، وسیله ای برای تشخیص اجزای سازنده نمونه در اختیار می گذارد. برای این منظور نموداری از جذب به صورت تابعی از طول موج یا فرکانس بصورت تجربی ثبت و رسم می شود. جذب مقیاسی از کاهش توان تابش است.

جذب اتمی

▶ عبور تابش مرئی یا فرابنفش چندفام از درون یک محیط متشکل از ذرات تک اتمی مانند جیوه یا سدیم گازی، منجر به جذب فقط چند فرکانس کاملاً مشخص می شود. سادگی نسبی چنین طیفهایی نتیجه تعداد کم حالت‌های انرژی ممکن ذرات جاذب است.

▶ برانگیختگی فقط می تواند از طریق یک فرایند الکترونی که در آن یک یا چند الکترون اتم به تراز انرژی بالاتر می روند، انجام شود. بخار سدیم دو پیک جذبی تیز نزدیک به هم در ناحیه زرد طیف مرئی در طول موجهای ۵۸۹ و ۵۸۹/۶ نانومتر نشان می دهد. این خطوط مربوط به انتقالات از اربیتال $3s$ به دو حالت اربیتال $3p$ هستند، که از نظر انرژی تفاوت کمی با هم دارند. چند خط باریک جذبی دیگر نیز مربوط به سایر انتقالات دیده می شود. مثلاً جذب در ناحیه فرابنفش در طول موج ۲۸۵ نانومتر که مربوط به انتقال از اربیتال $3s$ به $5p$ است.

این انتقال دوم نیز دوتایی است، ولی اختلاف دو خط جذبی بسیار کم است و در بیشتر دستگاه ها تفکیک نمی شوند. طول موج های ناحیه فرابنفش و مرئی برای گذار بیرونی ترین الکترون ها یا انواع پیوندی آنها انرژی کافی دارند، ولی فرکانس های تابش ایکس چند مرتبه بزرگی انرژی بیشتری دارند و قادرند با نزدیکترین الکترون ها به هسته اتم برهمکنش داشته باشند. پس پیک های جذب مربوط به گذارهای الکترونی درونی ترین الکترون ها در ناحیه تابش X دیده می شود.

جذب مولکولی

▶ طیف های جذبی مولکول های چند اتمی به ویژه در حالت متراکم، در مقایسه با طیف های جذبی اتمی بسیار پیچیده تر هستند، زیرا تعداد حالت های انرژی مولکول ها بطور معمول در مقایسه با تعداد این حالات برای اتمهای مجزا بسیار بیشتر است.

▶ انرژی مربوط به نوارهای یک مولکول از سه جزء تشکیل شده است:

$$E = E_{elec} + E_{vib} + E_{rot} \quad \blacktriangleright$$

▶ انرژی الکترونی از حالت های انرژی چند الکترون پیوندی آن ناشی می شود. جمله دوم به کل انرژی همراه با ارتعاشات بین اتمی چند گانه موجود در مولکول اشاره دارد.

▶ به طور کلی، در یک مولکول ترازهای انرژی ارتعاشی کوانتیده بسیار بیشتری از ترازهای انرژی الکترونی وجود دارد و انرژی چرخشی مربوط به حرکات چرخشی مختلف در درون یک مولکول است. تعداد حالات چرخشی نیز بسیار زیادتر از حالت های ارتعاشی است.

در شکل، انرژی های مربوط به تعدادی از حالت های ارتعاشی و الکترونی بیشمار مولکول نشان داده شده است. جذب تابش مرئی باعث انتقال الکترون از E_0 به هریک از n تا تراز ارتعاشی در E_1 می باشد در فرکانس های زیر:

$$v_i = 1/h(E_1 + e_i' - E_0) \quad \blacktriangleright$$

$$i = 1, 2, 3, \dots, n \quad \blacktriangleright$$

و جذب تابش فرابنفش در فرکانس های زیر انجام می شود:

$$v_i = 1/h(E_2 + e_i'' - E_0) \quad \blacktriangleright$$

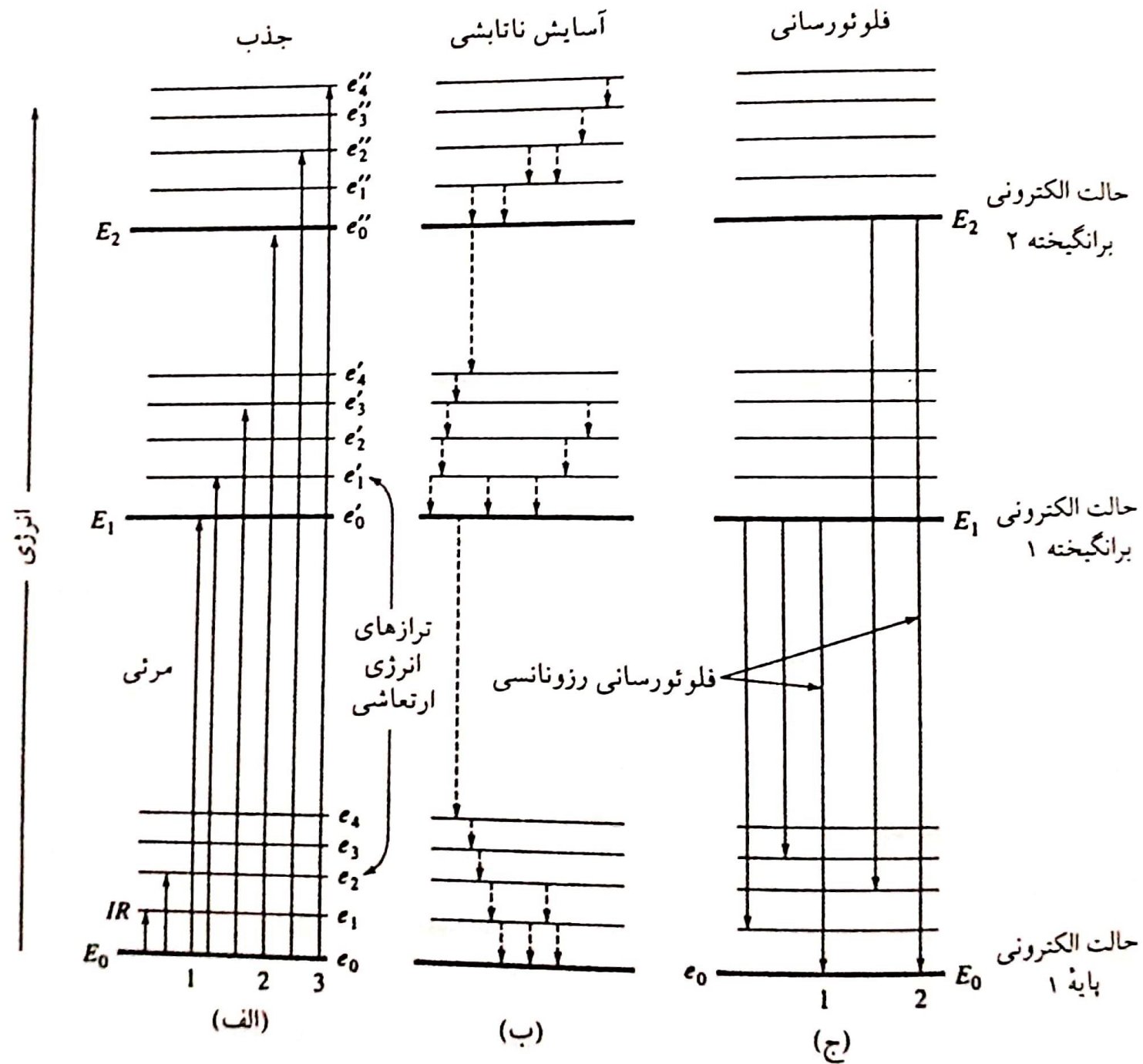
$$i = 1, 2, 3, \dots, m \quad \blacktriangleright$$

و در نهایت تابش کم انرژی زیرقرمز میانه و نزدیک، فقط میتواند باعث گذار بین تعدادی تراز ارتعاشی موجود در حالت پایه شود، با فرکانس های زیر:

$$v_i = 1/h(e_i - e_0) \quad \blacktriangleright$$

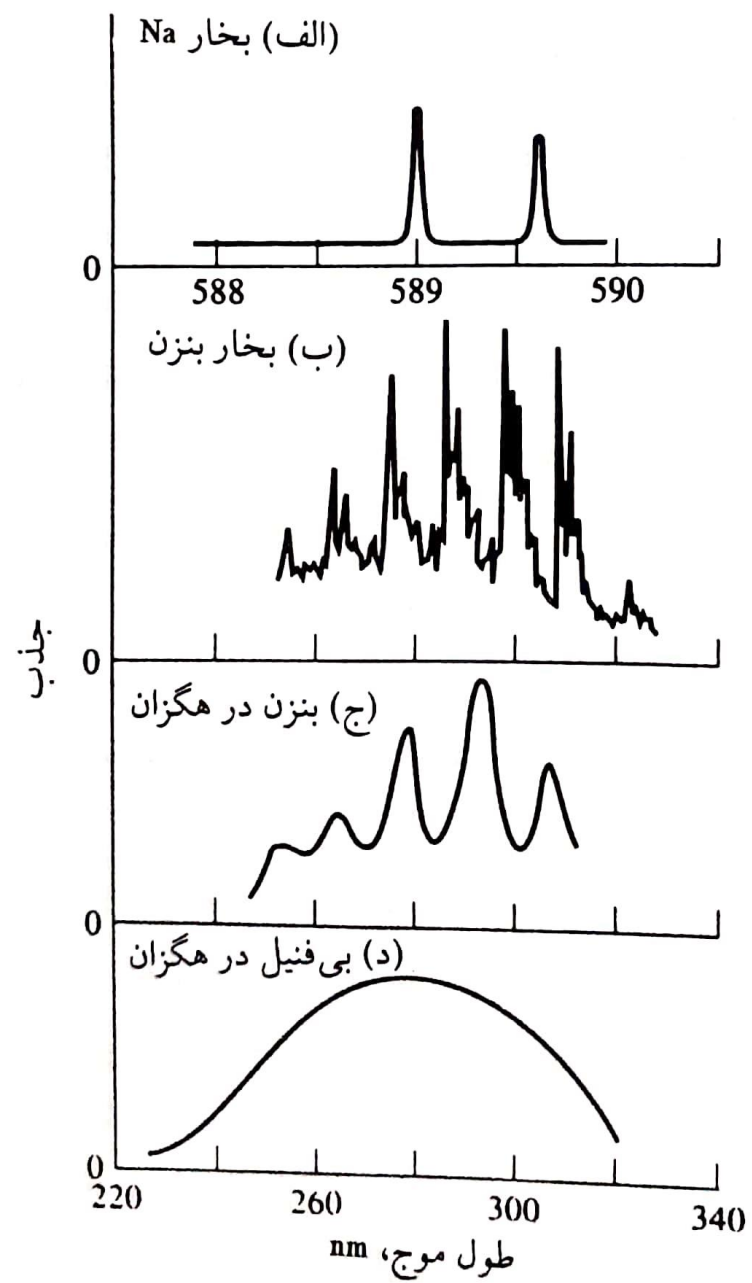
$$i = 1, 2, 3, \dots, k \quad \blacktriangleright$$

شکل ۶-۲۰ نمودارهای تراز انرژی
جزئی برای مولکولهای آلی
فلوئورسانی.



▶ هر تراز ارتعاشی با ترازهای انرژی چرخشی همراه است که گذار بین E0 و این ترازهای چرخشی به انرژی در ناحیه تابش ریزموج و زیرقرمز دور نیاز دارد. جذب ارتعاشی خالص در ناحیه زیرقرمز مشاهده می شود، ناحیه ای که انرژی تابشی برای انتقال الکترونی کافی نیست. این طیفها، پیک های جذبی باریک و نزدیک به هم ناشی از گذارهای ترازهای کوانتومی ارتعاشی را نشان می دهد.

▶ تغییرات در ترازهای چرخشی ممکن است یک سری پیک برای هر حالت ارتعاشی منجر شود، اما در نمونه های جامد و مایع، اغلب اوقات از چرخش طوری ممانعت می شود که آثار این اختلافهای کم انرژی معمولاً آشکارسازی نمی شود. فقط طیفهای خالص چرخشی برای گازها در ناحیه ریزموج مشاهده می شود.



شکل ۶-۱۹ برخی طیفهای جذبی فرابنفش نوعی.

جذب القاء شده با یک میدان مغناطیسی

- ▶ وقتی که الکترون ها یا هسته های بعضی از عناصر تحت تاثیر میدان مغناطیسی قوی قرار گیرند، در نتیجه خواص مغناطیسی این ذرات بنیادی، تراز های انرژی کوانتومی اضافی ایجاد می شود. تفاوت در انرژی بین این حالت های القاء شده کوچک است و گذار بین آنها فقط بوسیله جذب تابش با طول موج بلند انجام می شود.
- ▶ در مورد هسته ها، موج های رادیویی در گستره ۳۰ تا ۵۰۰ مگاهرتز یا طول موج های ۶ تا ۱۰۰۰ سانتیمتر درگیر هستند. درحالی که برای الکترون ها، موج های با فرکانس حدود ۹۵۰ مگاهرتز با طول موج ۳ سانتیمتر جذب می شود.
- ▶ جذب بوسیله هسته ها یا الکترون ها در میدان مغناطیسی به ترتیب با تکنیک های رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) و رزونانس اسپین الکترون (ESR) بررسی می شوند.

فرایند های آسایش

► معمولاً، طول عمر یک اتم یا مولکول برانگیخته با جذب تابش به علت وجود چند فرایند آسایشی که اجازه برگشت به حالت عادی را می دهند، کوتاه است.

آسایش غیر تابشی

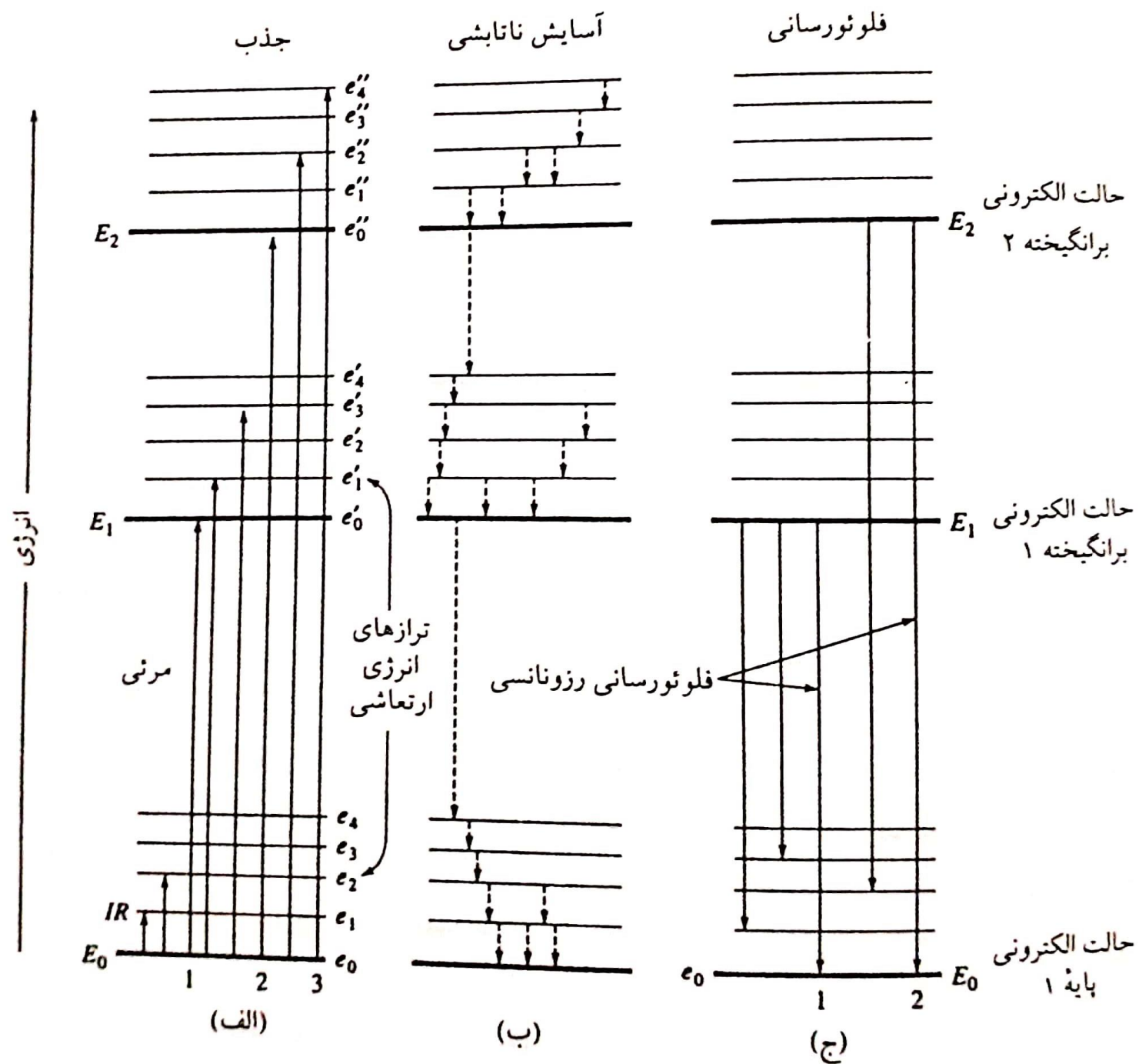
- ▶ این آسایش شامل اتلاف انرژی در یک سری از مراحل کوچک است که در آنها انرژی برانگیختگی از طریق برخورد با سایر مولکول ها به انرژی جنبشی تبدیل می شوند. افزایش کوچک دمای سیستم در اثر جذب تابش نتیجه این فرایند است.
- ▶ آسایش می تواند به صورت نشر تابش فلورسانس انجام شود.

آسایش فلورسانسی و فسفرسانس

- ▶ این دو از فرایندهای نشری مهم تجزیه ای هستند که در آنها اتمها یا مولکولها با جذب باریکه ای از تابش الکترومغناطیس برانگیخته شده و سپس با برگشت به حالت پایه نشر تابش رخ می دهد. فلورسانس سریع تر از فسفرسانس رخ می دهد (10^{-5} یا کمتر بعد از برانگیختگی به اتمام می رسد). نشر فسفرسانس در زمانی طولانی تر انجام می شود و ممکن است برای دقیقه ها و حتی ساعت ها پس از توقف نوردهی ادامه یابد. این دو فرایند در زاویه ۹۰ درجه نسبت به باریکه برانگیخته کننده راحتتر مشاهده می شوند.
- ▶ فلورسانس رزونانسی فرایندی است که فرکانس تابش نشر شده با فرکانس تابش بکار برده شده برای برانگیختگی یکسان باشد.
- ▶ نوع رزونانسی معمولاً بوسیله اتمها در حالت گازی که حالتهای انرژی ارتعاشی سوار بر ترازهای انرژی الکترونی ندارند، تولید می شود. نوع غیررزونانسی با نوردهی مولکولها در محلول یا حالت گازی رخ می دهد.

- ▶ با توجه به شکل، برانگیختگی می تواند به سطوح ارتعاشی ترازهای الکترونی بالاتر رخ دهد. طول عمر این حالت های ارتعاشی برانگیخته فقط در حدود 10^{-15} ثانیه است که بسیار کوچکتر از طول عمر حالت های الکترونی برانگیخته یعنی 10^{-8} ثانیه است.
- ▶ بنابراین معمولاً آسایش ارتعاشی قبل از آسایش الکترونی رخ می دهد. پس انرژی تابش نشر شده به اندازه انرژی برانگیختگی ارتعاشی کمتر از انرژی تابش جذب شده است.
- ▶ مثلاً برای جذب نشان داده شده در شکل، انرژی جذب شده برابر با $(E_2 - E_0) + (e_4'' - e_0'')$ است ولی انرژی تابش فلورسانسی $E_2 - E_0$ است. پس تابش نشر شده فرکانسی کمتر یا طول موجی بلندتر از تابش جذب شده دارد.
- ▶ این جابجایی طول موج به سمت بالاتر یا فرکانسهای کمتر، جابجایی استوکس نامیده می شود.

شکل ۶-۲۰ نمودارهای تراز انرژی
جزئی برای مولکولهای آلی
فلوئورسانی.



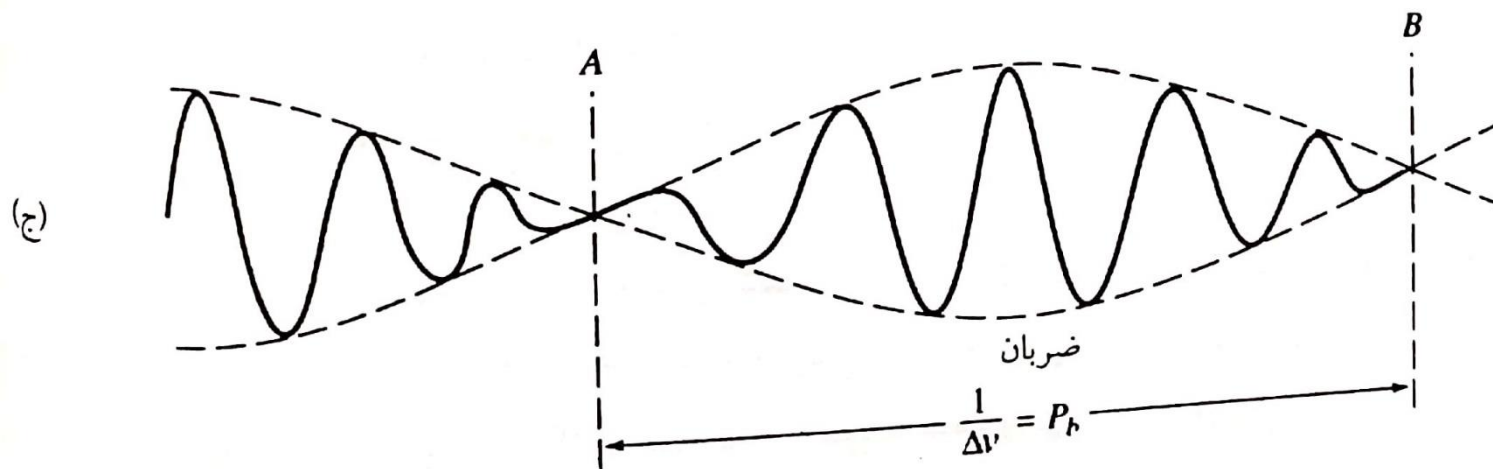
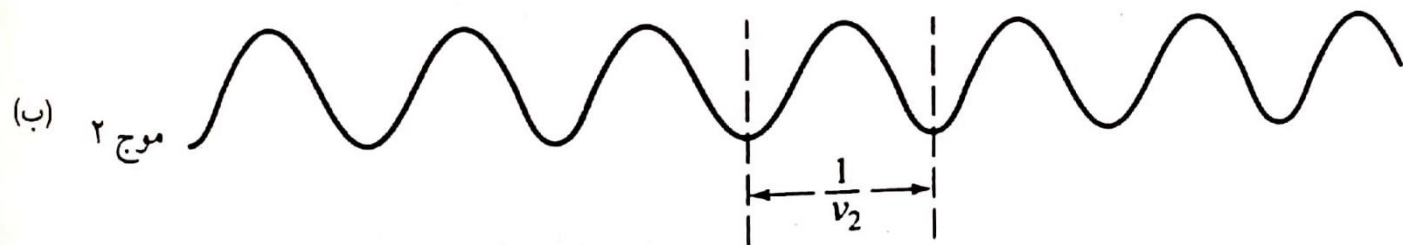
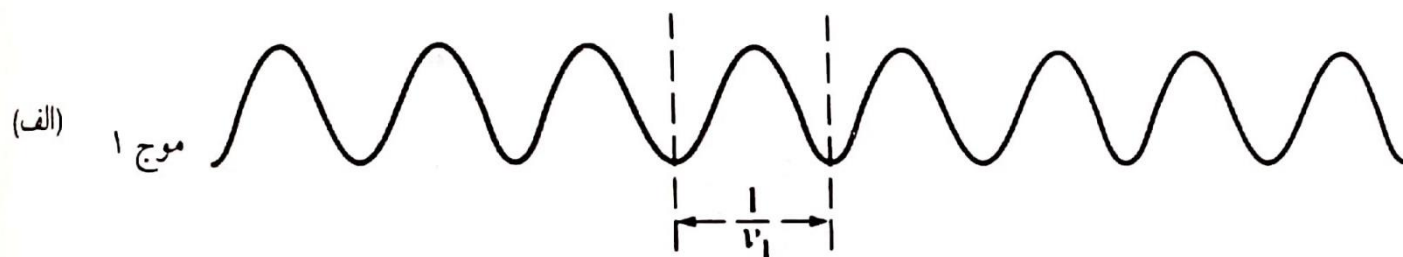
- ▶ در مولکول، هم تابش رزونانسی و هم غیررزونانسی مشاهده می شود که دومی به دلیل تعداد حالت‌های برانگیختگی ارتعاشی خیلی بیشتر، غالب است.
- ▶ فسرسانس وقتی رخ می دهد که مولکول برانگیخته به حالت الکترونی برانگیخته نیم پایدار که حالت سه تایی است، آسایش پیدا کند که طول عمر بیشتر از 10^{-5} ثانیه دارد.

اصل عدم قطعیت

- ▶ این اصل توسط هایزنبرگ ارائه شد. او فرض کرد که طبیعت محدودیتهایی را بر دقتی که با آن میتوان زوجهای معینی از اندازه گیری های فیزیکی انجام داد، تحمیل می کند.
- ▶ فرض کنید فرکانس ν_1 یک باریکه تکفام تابش را با مقایسه آن با خروجی یک ساعت استاندارد که یک نوسانگر است و موجی با فرکانس دقیقاً معلوم ν_2 تولید می کند، تعیین کنیم.
- ▶ برای آشکارسازی و اندازه گیری اختلاف بین این دو فرکانس، اجازه می دهیم که دو پرتو مانند شکل سوار شدن امواج برهم، تداخل کنند و فاصله زمانی برای یک ضربان را تعیین می کنیم (AB). حداقل زمان Δt لازم برای انجام این اندازه گیری باید برابر یا بزرگتر است تناوب یک ضربان باشد که در شکل $1/\Delta \nu$ است. بنابراین حداقل زمان برای اندازه گیری با رابطه زیر داده می شود:

$$\Delta t \geq \frac{1}{\Delta \nu} \Rightarrow \Delta t * \Delta \nu \geq 1$$

- ▶ توجه کنید که برای تعیین $\Delta \nu$ با عدم قطعیت $\Delta \nu$ ، به زمان اندازه گیری بی نهایت نیاز است.



شکل ۵-۶ برهم سوار شدن دو موج با فرکانسهای مختلف اما دامنه‌های مشابه. (الف) موج ۱، تناوب $1/\nu_1$ را دارد. (ب) موج ۲، تناوب $1/\nu_2$ را دارد ($\nu_2 = 1.25\nu_1$)؛ (ج) الگوی ترکیب امواج. توجه کنید که برهم سوار شدن ν_1 و ν_2 یک الگوی تپش با تناوب $1/\Delta\nu$ تولید می‌کند که $\Delta\nu = |\nu_1 - \nu_2|$.

▶ اگر مشاهده برای دوره ای خیلی کوتاه بسط داده شود، عدم قطعیت بزرگ خواهد بود. ضرب دو طرف معادله بالا در ثابت پلانک به رابطه زیر منجر می شود:

$$\Delta t * \Delta E = h \quad \blacktriangleright$$

▶ معادله بالا یکی از چند شکل این اصل است. مفهوم این رابطه به این صورت است که اگر انرژی یک ذره یا سیستمی از ذرات مانند فوتونها، الکترونها، نوترونها یا پروتون ها مثلاً در دوره دقیقاً معلومی از زمان مانند Δt اندازه گیری شود، این انرژی حداقل به اندازه $\frac{h}{\Delta t}$ عدم قطعیت دارد.

▶ بنابراین انرژی یک ذره با عدم قطعیت ۰ تنها زمانی می تواند معلوم شود که برای یک دوره نامتناهی مشاهده شود. برای دوره های متناهی، اندازه گیری انرژی نمی تواند دقیقتر از $\frac{h}{\Delta t}$ باشد.

جنبه های کمی اندازه گیری های طیف شیمیایی

با توجه به جدول، روش های طیف شیمیایی به ۴ دسته تقسیم می شود. در هر ۴ دسته، به اندازه گیری توان تابش نیاز است که عبارت است از انرژی باریکه ای از تابش که به ناحیه معینی در ثانیه می رسد.

در دستگاه های جدید، توان تابش با یک آشکارساز تابش تعیین می شود که انرژی تابشی را به یک علامت الکتریکی تبدیل می کند. بطور کلی، این علامت الکتریکی یک ولتاژ یا جریان است که در حالت ایده آل متناسب با توان تابش است:

$$S = k \times P$$

بسیاری از آشکارسازها، در غیاب تابش، یک جواب ثابت به نام سیگنال تاریکی (kd) نشان می دهند:

$$S = k \times P + kd$$

این جریان تاریکی در زمانهای کوتاه ثابت و کوچک است. در دستگاه های طیف شیمیایی، یک مدار جبران کننده وجود دارد که هنگام اندازه گیری ها، جریان تاریکی را به ۰ می رساند.

جدول ۶-۲ دسته‌های مهم روش‌های طیف شیمیایی

دسته	توان تابش اندازه‌گیری شده	رابطه غلظت	نوع روش
نشری	P_e ، نشر شده	$P_e = k_c$	نشراتمی
نورتابی	P_l ، نورتابی	$P_l = k_c$	فلوئورسانسی اتمی و مولکولی
پراکندگی	P_{sc} ، پراکنده	$P_{sc} = k_c$	پراکندگی رامان، کدوری سنجی و نفلومتری
جذبی	فرودی، P_0 و P	$-\log \frac{P}{P_0} = k_c$	جذب اتمی و مولکولی

روش های نشری نورتابی و پراکندگی

▶ در این روشها، توان تابش خروجی از نمونه متناسب با غلظت آنالیت است. این ارتباط را اگر با معادله قبل ترکیب کنیم:

$$S = k' \times C \quad \blacktriangleright$$

▶ k' ثابتی است که میتوان آن را بوسیله تابش برانگیخته کننده آنالیت در یک یا چند استاندارد و با اندازه گیری سیگنال پیدا کرد.

روش های جذبی

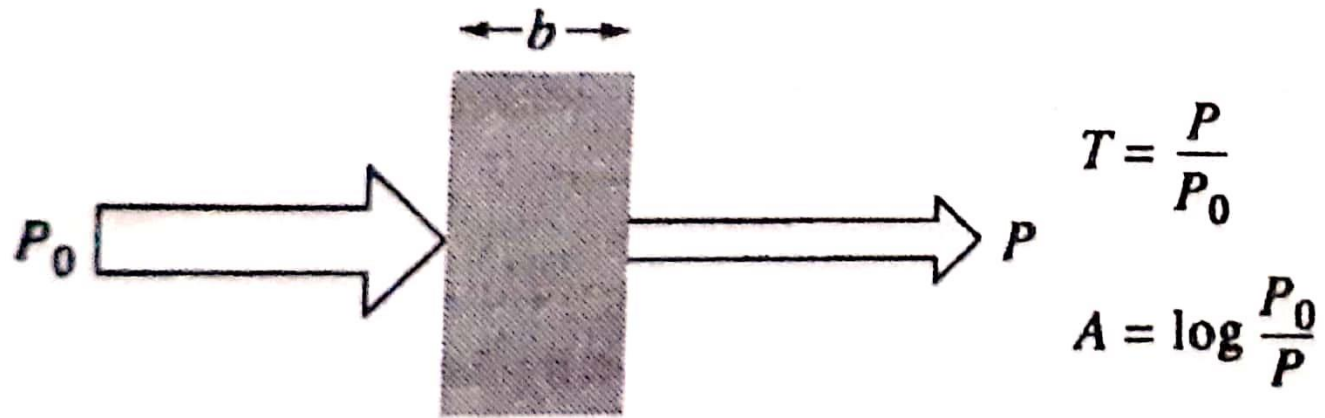
▶ با توجه به جدول قبل، این روشها به دو اندازه گیری توان تابش نیاز دارند، یکی قبل از اینکه باریکه از درون نمونه عبور کند که حاوی آنالیت است و یکی بعد از عبور باریکه از نمونه (به ترتیب P_0 و P). دو عبارت که با نسبت P_0 و P با هم ارتباط دارند، عبور و جذب است.

عبور (Transmittance)

- ▶ در شکل، باریکه ای از تابش موازی را قبل و بعد از اینکه از درون لایه ای از محلول با ضخامت b سانتی متر و غلظت C از گونه ای جاذب عبور کند، به نمایش می گذارد.
- ▶ در نتیجه برهمکنش بین فوتون و ذرات جاذب، توان باریکه از P_0 به P تضعیف می شود. بنابراین، عبور محلول برابر کسری از تابش فرودی است که بوسیله محلول عبور داده می شود:

$$T = P / P_0 \quad \blacktriangleright$$

$$\%T = (P / P_0) \times 100 \quad \blacktriangleright$$



محلول جاذب با
غلظت c

شکل ۲۱-۶ تضعیف باریکه‌ای از تابش به وسیله یک محلول جاذب.

جذب (Absorbance)

▶ جذب برای یک محیط با معادله زیر داده می شود:

$$A = -\log(T) = -\log(P_0/P) \quad \blacktriangleright$$

▶ برعکس عبور، با تضعیف باریکه خروجی، جذب محیط افزایش می یابد.

قانون بیر (Beer)

▶ برای تابش تکفام، جذب تناسب مستقیم با طول مسیر b از درون محیط و غلظت C گونه جاذب دارد:

$$A = abc \quad \blacktriangleright$$

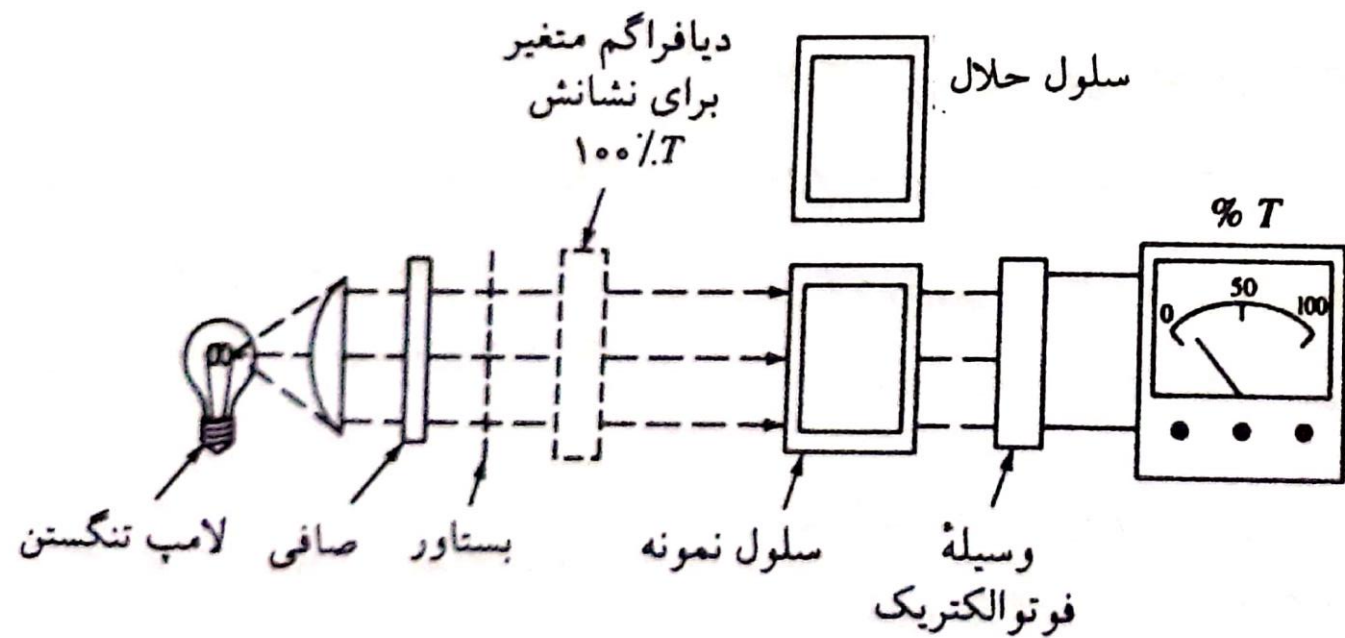
▶ بُعد a به واحد های بکاررفته برای طول مسیر و غلظت بستگی دارد. اگر طول مسیر بر حسب سانتیمتر و غلظت بر حسب گرم بر لیتر باشد، a دارای بُعد لیتر بر گرم بر سانتی متر ($L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$) است. اگر غلظت بر حسب مول بر لیتر باشد، آنرا ضریب جذب مولی نامیده و با نماد ϵ نمایش می دهند:

$$A = \epsilon bc \quad \blacktriangleright$$

▶ روابط ذکر شده روابط قانون بیر که اساس تجزیه کمی در اندازه گیری های اتمی و مولکولی می باشد.

اندازه گیری عبور و جذب

- ▶ در شکل، شمایی از یک دستگاه ساده به نام نورسنج که برای اندازه گیری عبور و جذب محلول های آبی با یک باریکه فیلتر شده از تابش مرئی کار می کند، نشان داده شده است.
- ▶ تابش لامپ تنگستن از درون یک صافی شیشه ای رنگی عبور می کند که تابش را به یک نوار از طول موج های نزدیک به هم محدود سازد. سپس باریکه از درون یک دیافراگم متغیر عبور می کند که تنظیم توان تابش را که به سلول شفاف و حاوی نمونه می رسد، ممکن می سازد.
- ▶ یک شاتر در جلوی دیافراگم قرار دارد که مسیر باریکه را بطور کامل مسدود می کند. با باز بودن شاتر، تابش روی یک وسیله فوتوالکتریکی یا ترانسدیوسر می افتد که انرژی تابشی باریکه را به جریان dc که با یک ریز آمپرسنج آشکار و اندازه گیری میشود.
- ▶ سنج یک مقیاس خطی از ۰ تا ۱۰۰ دارد.



شکل ۶-۲۲ نورسنج تک پرتوی برای اندازه گیریهای جذبی در ناحیه مرئی.

▶ برای اینکه دستگاه بطور مستقیم درصد عبور را نشان دهد، در تنظیم مقدماتی یعنی تنظیم ۰٪ عبور یا جریان تاریک و تنظیم ۱۰۰٪ عبور باید انجام داد. تنظیم ۰٪ عبور، با پوشاندن آشکارساز از منبع بوسیله بستن بستاور مکانیکی انجام می شود. هرگونه جریان تاریکی در آشکارساز بطور الکتریکی ۰ می شود تا عقربه آشکارساز ۰ را نشان دهد.

▶ تنظیم ۱۰۰٪ با باز بودن بستاور و قرار دادن حلال در مسیر نور انجام می شود. معمولاً حلال در سلولی است که تا حد امکان مشابه سلول حاوی نمونه است. تنظیم ۱۰۰٪ عبور ممکن است شامل افزایش یا کاهش خروجی تابش منبع به طریقه الکتریکی باشد یا اینکه توان باریکه را میتوان با یک دیافراگم یا تنظیم مناسب یک شانه یا گوه نوری تغییر داد که بسته به موقعیت آن نسبت به باریکه را با درجات مختلفی تضعیف میکند.

این تنظیم به نحوی انجام می شود که عدد خوانده شده روی مقیاس دقیقاً ۱۰۰٪ عبور باشد. این مرحله به طوری موثر **P0** را در ۱۰۰ قرار می دهد. وقتی سلول حلال با سلول حاوی نمونه جایگزین شود، در این حالت سنجه مستقیماً درصد عبور را نشان میدهد:

$$\%T = (P/P0) \times 100 = (P/100) \times 100 = P$$

مقیاس جذب نیز می تواند نشان داده شود بوسیله سنجه فقط چون مقیاس غیرخطی است باید یک سخت افزار یا نرم افزار مناسب برای تبدیل تابع لگاریتمی بکار رود.

اجزای دستگاه های نوری

▶ دستگاه ها برای طیف بینی فرابنفش و فروسرخ جنبه های مشترک زیادی با دستگاههای طراحی شده با ناحیه مرئی دارند. بنابراین دستگاههای مربوطه برای این تابشها، دستگاه های نوری نامیده می شوند.

طراحی کلی دستگاه های نوری

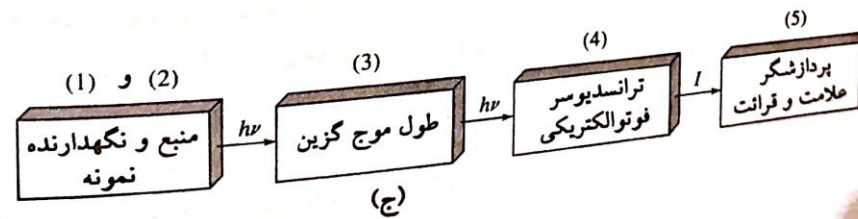
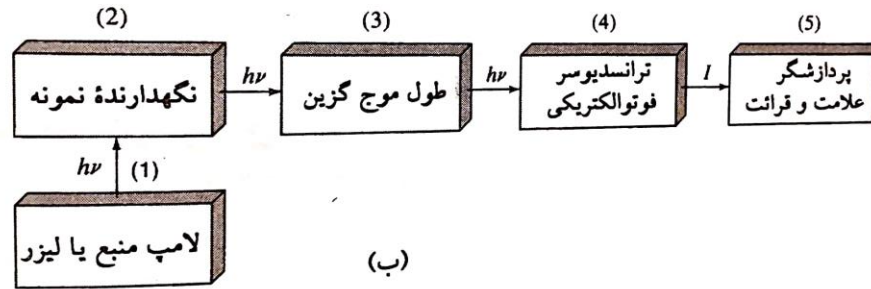
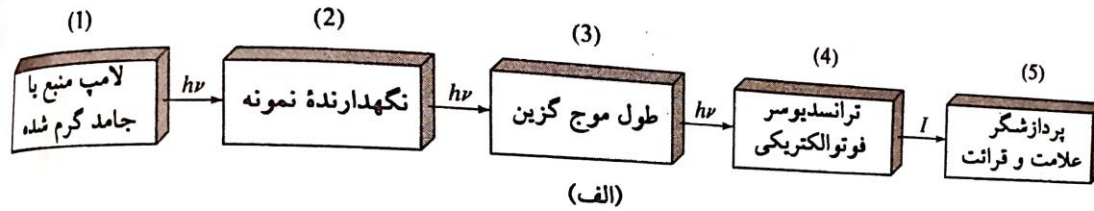
▶ روش های طیف بینی نوری براساس ۶ پدیده زیر استوارند: ۱- جذب ۲- فلورسانس ۳- فسفرسانس ۴- پراکندگی ۵- نشر ۶- نورتابی شیمیایی.

▶ اکثر اجزاء اساسی دستگاهها برای آنها مشابه است همچنین خواص مورد نیاز برای این اجزای سازنده دستگاه ها بدون اینکه در ناحیه فرابنفش، مرئی یا فروسرخ به کار می روند، یکسان است.

▶ دستگاههای طیف بینی نوعی حاوی ۵ جزء سازنده هستند: ۱- منبع پایدار انرژی تابشی ۲- ظرف شفاف برای نگهداری نمونه ۳- وسیله ای که ناحیه ای محدود از طیف را برای اندازه گیری جدا می کند که البته دستگاه های تبدیل فوری نیازی به طول موج گزین ندارند ۴- آشکارساز پرتو انرژی تابشی را به علامتی معمولاً الکتریکی است تبدیل می کند ۵- پردازشگر و قرائت، علامت تبدیل شده را روی یک مقیاس سنجه یا یک لوله پرتو کاتدی یا نگاره ثبات به نمایش می گذارد.

۴۸ اجزای دستگاههای نوری

شکل ۱-۷ اجزای انواع مختلف دستگاهها برای طیف بینی نوری: (الف) جذبی؛ (ب) فلونورسانی، فسفرسانی و پراکندگی؛ (ج) نشری و نورتابی شیمیایی.



مشخصات تمام اجزا

از این شکلها مشاهده می شود که اجزای سازنده شماره ۳، ۴ و ۵ بطور یکسان برای هر نوع اندازه گیری مرتب شده اند.

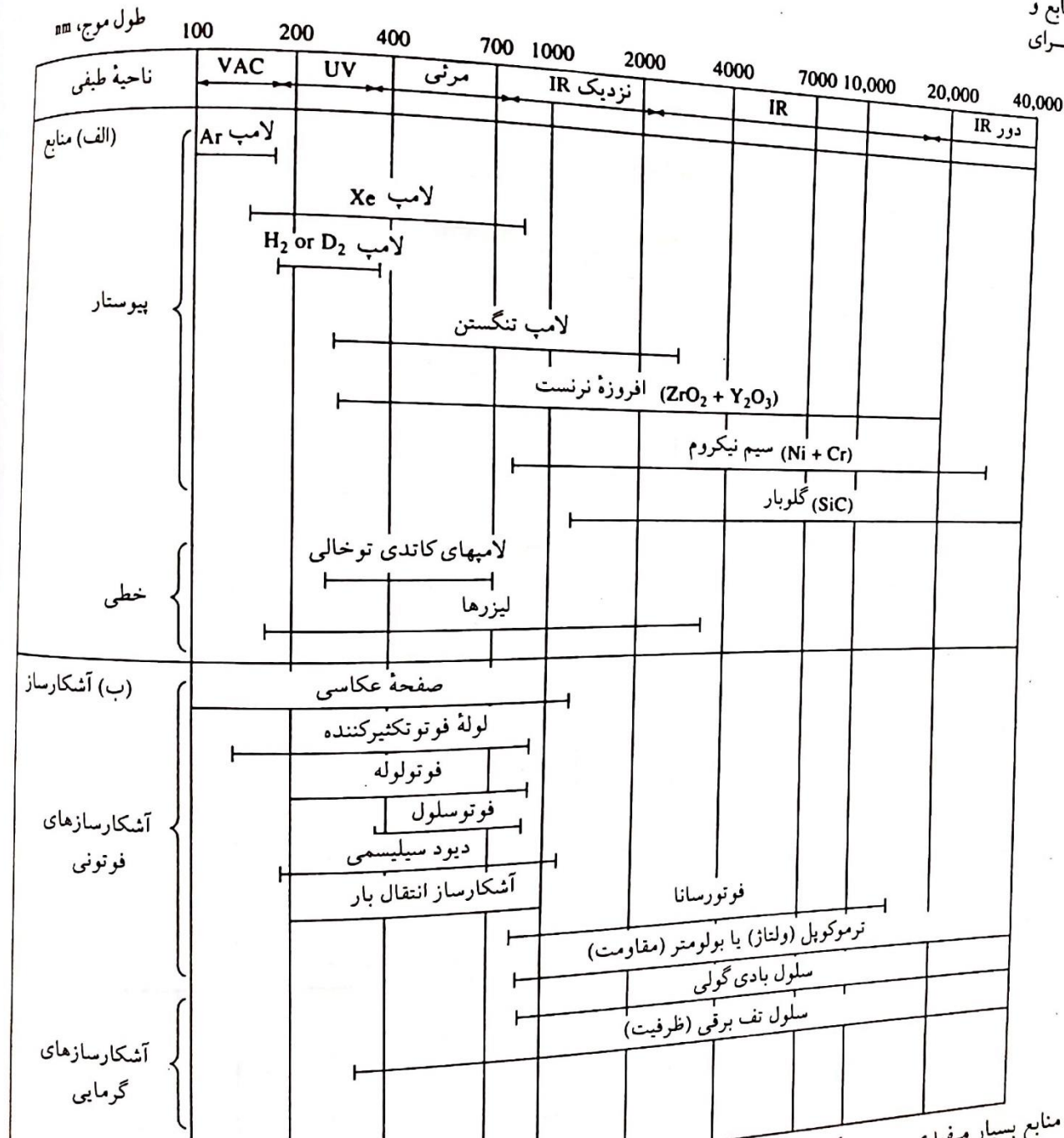
دو پیکر بندی اول نیاز به منبع خارجی انرژی تابشی دارند. در مورد جذب، مکان نمونه و طول موج گزین می تواند عوض می شود. در پیکر بندی دوم، منبع نمونه را تحریک می کند و تابش فلورسانس، فسفرسانس یا پراکندگی در زاویه ای که معمولاً ۹۰ درجه نسبت به منبع است، اندازه گیری می شود.

پیکر بندی سوم که برای طیف بینی نشری و نورتابی شیمیایی است و با سایر پیکر بندی ها این تفاوت را دارد که نیاز به منبع تابش خارجی ندارد. در طیف بینی نشری، ظرف نمونه یک قوس، یک جرقه یا یک شعله است که هم نمونه را نگه می دارد و هم باعث می شود تا تابش موردنظر نشر شود. در طیف بینی نورتابی شیمیایی، منبع تابش محلولی از آنالیت است که در ظرف نمونه شیشه ای نگه داشته می شود و نشر بوسیله یک واکنش شیمیایی که آنالیت در آن بطور مستقیم یا غیر مستقیم درگیر است، انجام می شود.

▶ مشخصات تمام اجزاء سازنده نشان داده شده در شکل قبل، به استثناء پردازشگر و قرائت علامت در شکلهای بعدی نشان داده شده است.

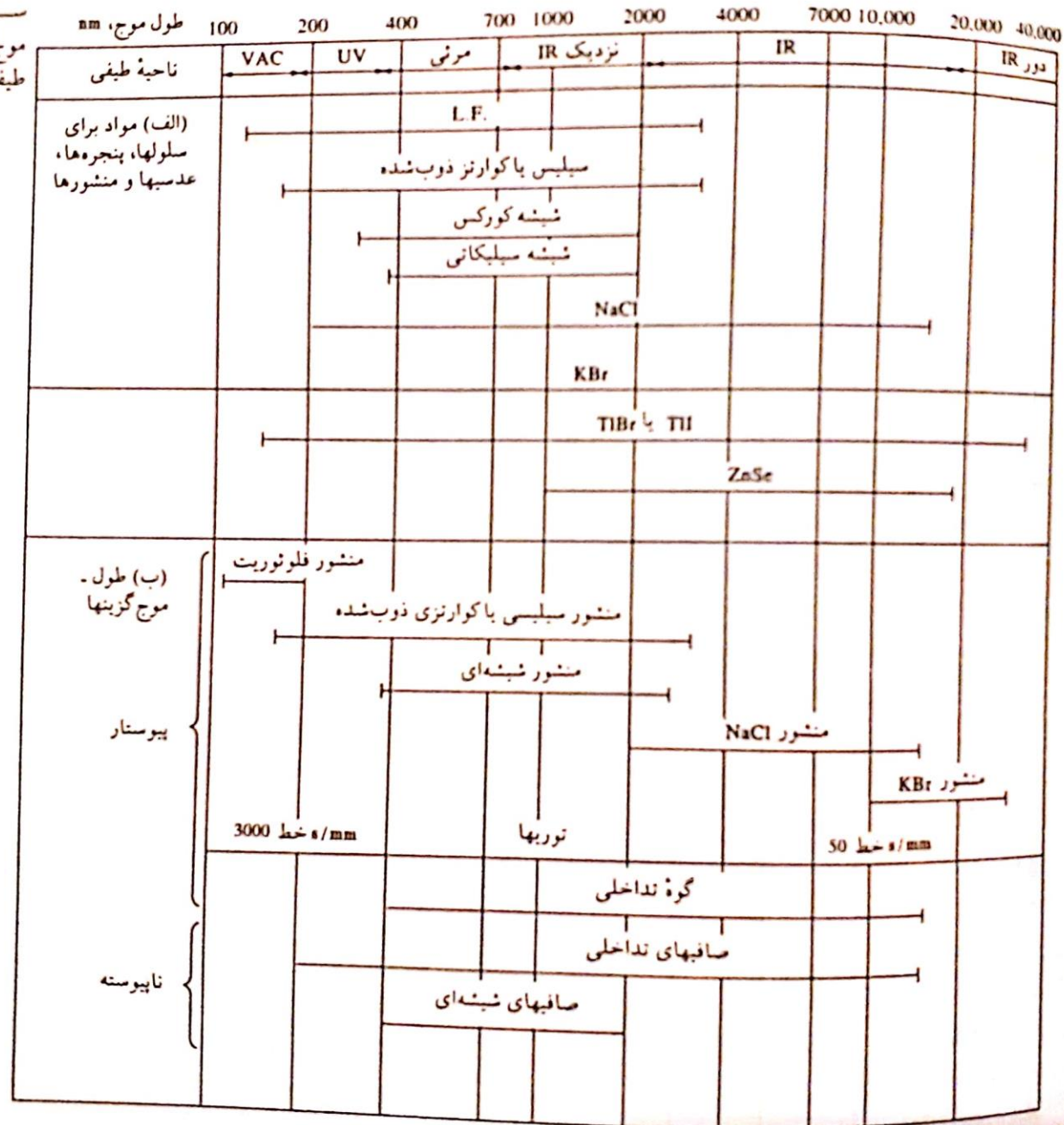
▶ از نظر جزئیات بسته به ناحیه طول موج بکار برده شده، اجزاء دستگاه متفاوت است. طراحی آنها همچنین بستگی دارد که دستگاه برای تجزیه کمی است یا کیفی و یا برای طیف بینی اتمی است یا مولکولی.

شکل ۷-۳ (الف) منابع و
(ب) آشکارسازها برای
دستگاههای طیف بینی.



خروجیهای خود، منابع بسیار متفاوت

شکل ۷-۲ (الف) مواد
ساختاری و (ب) طول -
موج گزینها برای دستگاههای
طیف بینی.



منابع تابش

منبعی برای طیف بینی مناسب است که باریکه ای از تابش با توان کافی برای اندازه گیری و آشکارسازی آسان تولید کند. همچنین توان خروجی آن برای مدت زمانی مناسب پایدار باشد. توان تابشی یک منبع با پتانسیل منبع الکتریکی آن بطور نمایی تغییر می کند. در برخی موارد مشکل پایداری منبع با یک طرح دو پرتویی که در آن نسبت علامت از منبع به علامت منبع در غیاب نمونه به عنوان پارامتر تجزیه ای به کار می رود، برطرف می شود. در این طراحی، شدت دو باریکه همزمان یا تقریباً همزمان اندازه گیری می شود بطوری که تاثیر افت و خیزها در خروجی منبع تا حد زیادی حذف می شود.

معمول ترین منابع و آشکارسازهای طیف بینی در شکل قبل آمده اند. منابع به دو دسته تقسیم می شوند: منابع پیوسته که تابشی را نشر می کنند که شدت آن تنها به کندی به صورت تابعی از طول موج تغییر می کند و منابع خطی که تعدادی محدود از خطوط یا نوارهای تابشی نشر می کنند که هر یک گستره ی محدودی از طول موج ها را دربر می گیرد.

منابع پیوسته

▶ این منابع به طور گسترده در طیف بینی جذبی و فلورسانس استفاده می شوند. متداولترین آنها در ناحیه فرابنفش، لامپ دوتریم است. لامپهای قوس با فشار بالا که با گازهای آرگون و زنون پر شده اند، منابع پیوسته می باشند با شدت بالا. برای ناحیه مرئی معمولاً لامپ با رشته تنگستن استفاده می شود. منابع متداول ناحیه فروسرخ جامدات بی اثر هستند که تا دمای ۱۵۰۰ تا ۲۰۰۰ کلوین گرما داده می شوند.

منابع خطی

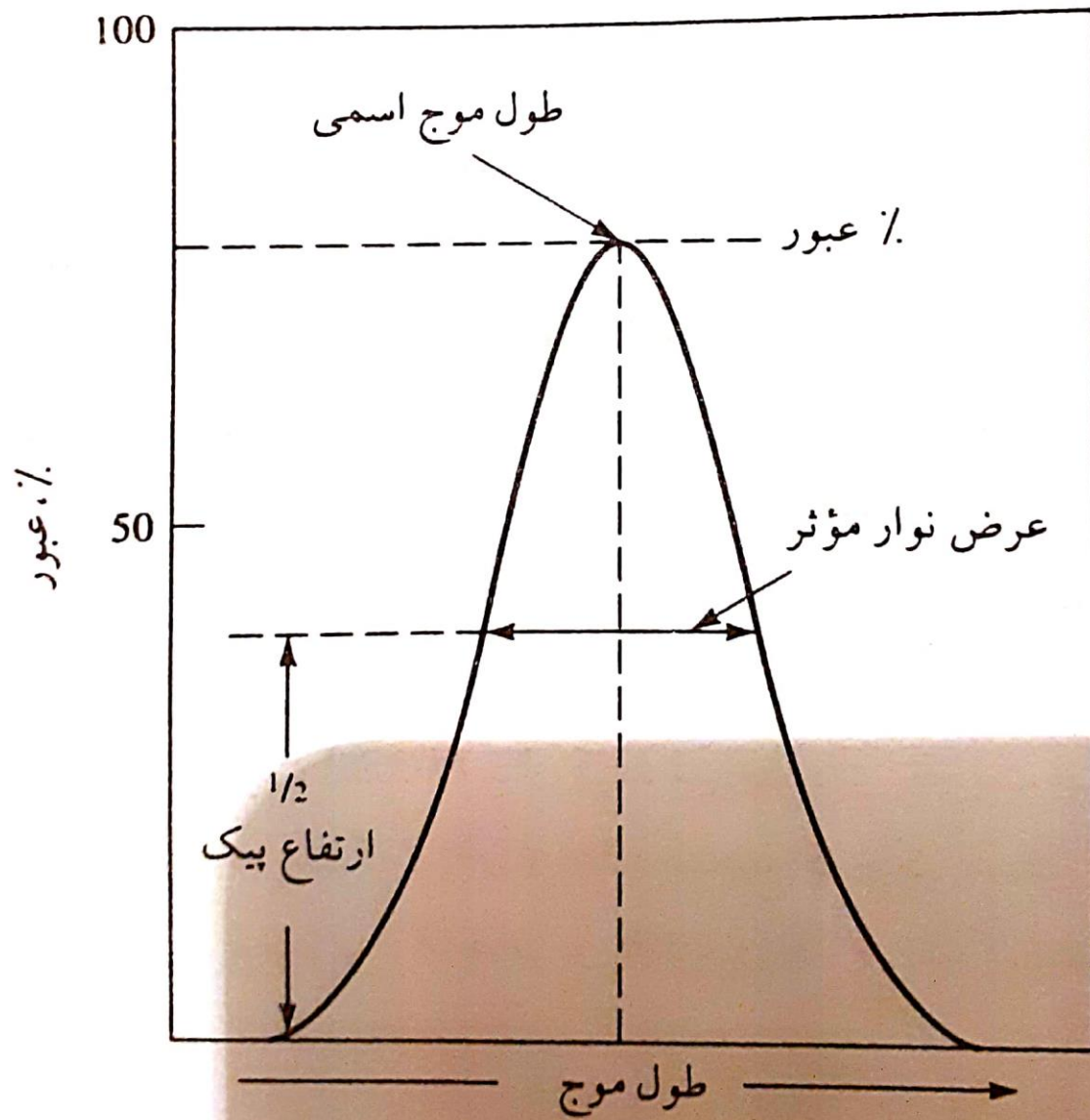
- ▶ این منابع در جذب اتمی، فلورسانس اتمی و مولکولی و رامان کاربرد دارند. همچنین در شکست سنجی و قطبش سنجی استفاده می شود. نوع متداول آنها لامپ بخار جیوه با فشار کم و یا بخار سدیم می باشند که تعدادی خط نسبتاً تیز در نواحی فرابنفش و مرئی می دهند.
- ▶ لامپ های کاتدی توخالی (HCL) و لامپ های تخلیه بدون الکتروود (EDL) از مهمترین منابع خطی برای جذب اتمی و فلورسانس می باشند.

طول موج گزین ها

برای اکثر تجزیه های طیف بینی، تابشی متشکل از یک گروه محدود و باریک و پیوسته از طول موجها به نام نوار لازم است. پهنای نوار باریک که تمایل دارد تا حساسیت اندازه گیری های جذبی را زیاد کند، می تواند گزینش پذیری در روش های هم نشری و هم جذبی را فراهم نماید. و اغلب از نظر بدست آوردن یک رابطه خطی بین علامت نوری و غلظت، یک پیش شرط است (قانون بیر).

اگر نوار فرودی حاوی طول موجهای کم باشد، جذب بیشتر خواهد بود، یعنی تفاوت توان تابش فرودی و خروجی بیشتر شده و تشخیص آن راحتتر است و حساسیت زیاد می شود.

به طور ایده آل، خروجی یک طول موج گزین، تابشی با یک طول موج یا فرکانس تک خواهد بود. هیچ طول موج گزینی به این حالت ایده آل نزدیک نیست، در عوض توزیعی از طول موج ها مانند شکل بدست می آید.



شکل ۷-۱۱ خروجی از یک طول موج گزین.

- ▶ در این شکل، درصد تابش فرودی یک طول موج معین که توسط طول موج گزین عبور داده می شود، بصورت تابعی از طول موج رسم شده است.
- ▶ پهنای نوار موثر، معیار معکوسی از کیفیت وسیله است. پهنای نوار باریکتر، عملکرد بهتری را به نمایش می گذارد. دو نوع طول موج گزین داریم:
- ▶ ۱- صافی ها ۲- تکفامسازها

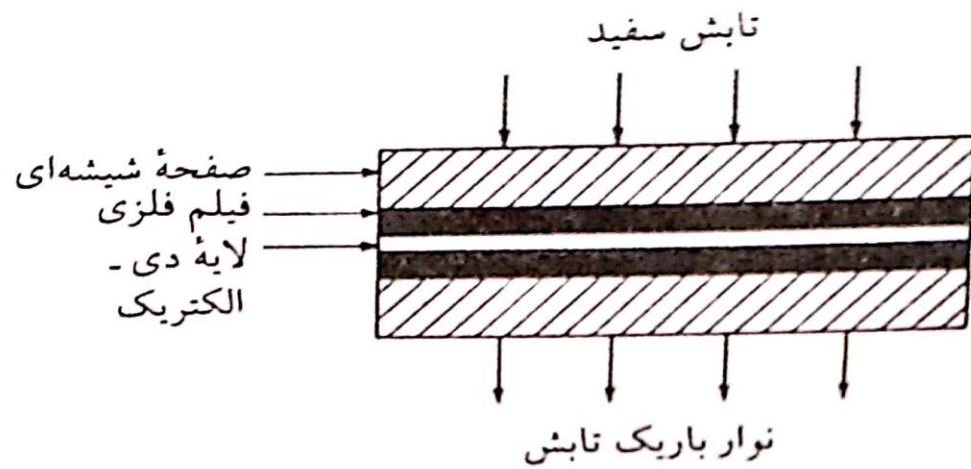
صافی ها

- ▶ دو نوع صافی برای انتخاب طول موج به کار می روند: جذبی و تداخلی که دومی را گاهی صافی فابری-پروت (Fabry-Perot) می گویند.
- ▶ استفاده از صافی های جذبی به ناحیه مرئی طیف محدود می شود، از طرف دیگر صافی های تداخلی برای ناحیه فرابنفش، مرئی و زیرقرمز به کار می روند.

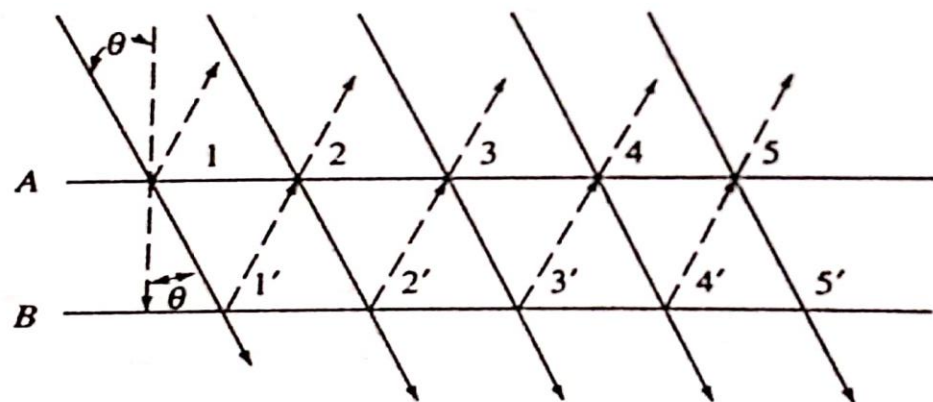
صافی های تداخلی

▶ بر اساس تداخل نوری هستند و متشکل از یک دی الکتریک شفاف می باشند که اغلب از جنس کلسیم فلوراید (CaF_2) یا منیزیم فلوراید (MgF_2) است. این ماده عایق که هیچ ذره باردار حامل جریان ندارد در فضای بین دو فیلم فلزی نیمه شفاف قرار می گیرد.

▶ ضخامت لایه دی الکتریک، طول موج تابش خروجی را تعیین می کند. وقتی باریکه ای عمودی از تابش موازی به این صافی برخورد کند، کسری از آن از لایه فلزی عبور کرده و بقیه بازتابیده می شود و این عمل در برخورد با لایه فلزی دوم نیز تکرار می شود. قسمت بازتابیده شده به طور جزئی از لایه داخلی فیلم فلزی اول بازتاب شده و با نور فرودی با طول موج مشابه تداخل سازنده خواهد داشت.



(الف)



(ب)

شکل ۷-۱۲ (الف) سطح مقطع شمایی یک صافی تداخلی. توجه کنید که ترسیم در مقیاس نیست و سه نوار مرکزی بسیار باریکتر از مقدار نشان داده شده هستند. (ب) شمایی که شرایط برای تداخل سازنده را به نمایش می‌گذارد.

- ▶ رابطه بین ضخامت لایه دی الکتریک و طول موج تابش ورودی به صورت زیر است.
- ▶ برای تقویت تابش با طول موج خاص در نقطه ۲، باید فاصله پیموده شده توسط پرتو بازتاب شده در نقطه ۱' مضربی صحیح از طول موج تابش در محیط، یعنی λ' باشد. چون طول مسیر بین سطوح را می توان به صورت $t/\cos \theta$ بیان کرد، شرایط برای تقویت به صورت زیر است:

$$n\lambda' = 2t/\cos \theta \quad \blacktriangleright$$

- ▶ در کاربرد معمول که تابش عمود داریم، رابطه به صورت زیر است:

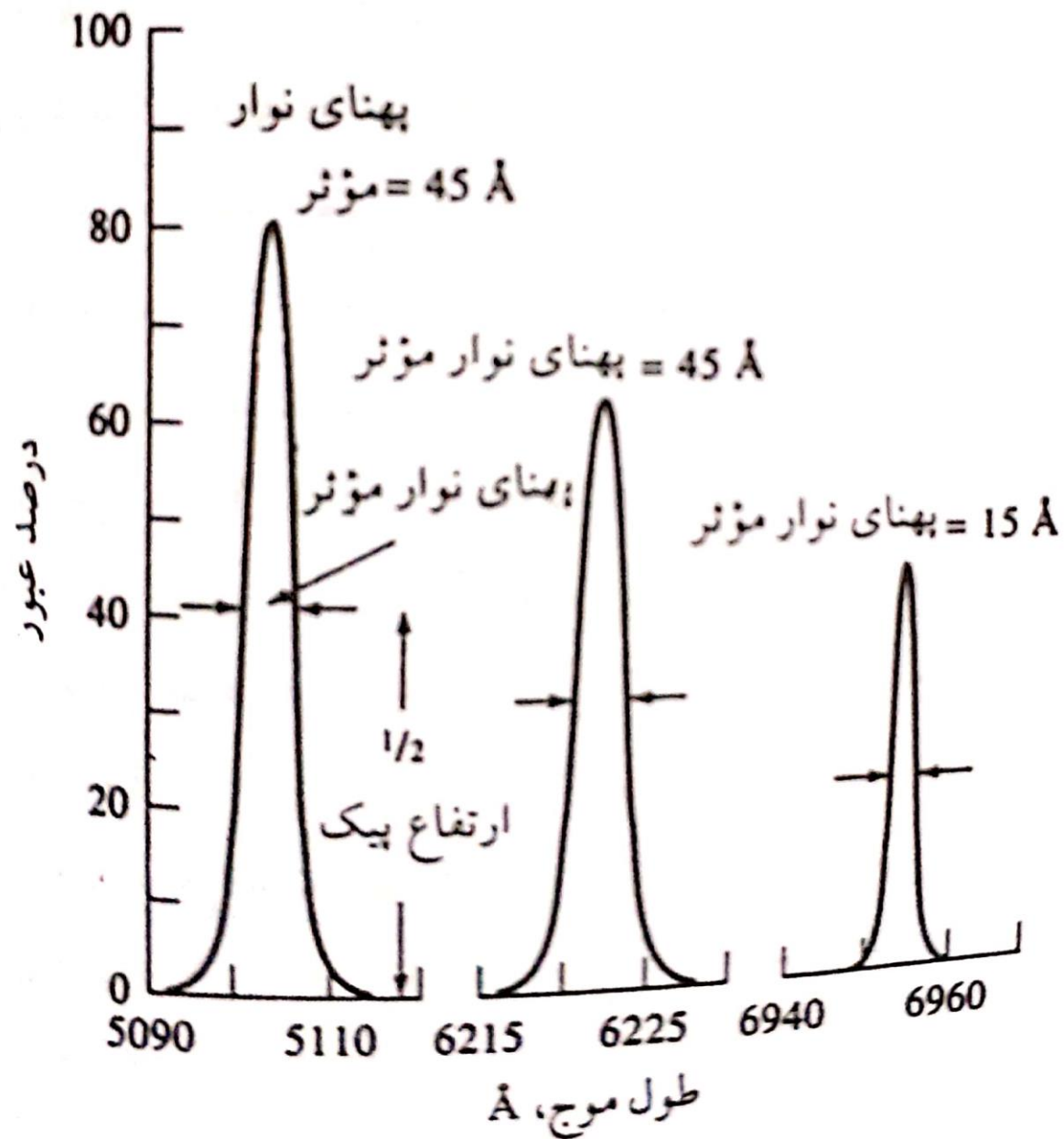
$$n\lambda' = 2t \quad \blacktriangleright$$

- ▶ با توجه به رابطه ی طول موج تابش در دی الکتریک (λ') و هوا (λ)، یعنی $n=\lambda/\lambda'$ ، می توان رابطه را بصورت زیر نوشت که n عدد صحیحی است که مرتبه تداخل است:

$$\lambda = 2tn/n \quad \blacktriangleright$$

- ▶ لایه شیشه ای در این صافی ها اغلب طوری انتخاب می شوند که تمامی نوار ها به جزء یکی از نوارهای تقویت شده را جذب کنند و عبور به یک مرتبه تک محدود می شود.

▶ مشخصات عملکرد صافی تداخلی در شکل نشان داده شده است. این صافی ها با طول موج پیک عبور خود، درصد تابش فرودی عبور داده شده در پیک و پهنای نوار موثر خود مشخص می شوند. پهنای نوار موثر آنها حدود $1/5$ درصد طول موج در عبور پیک است.



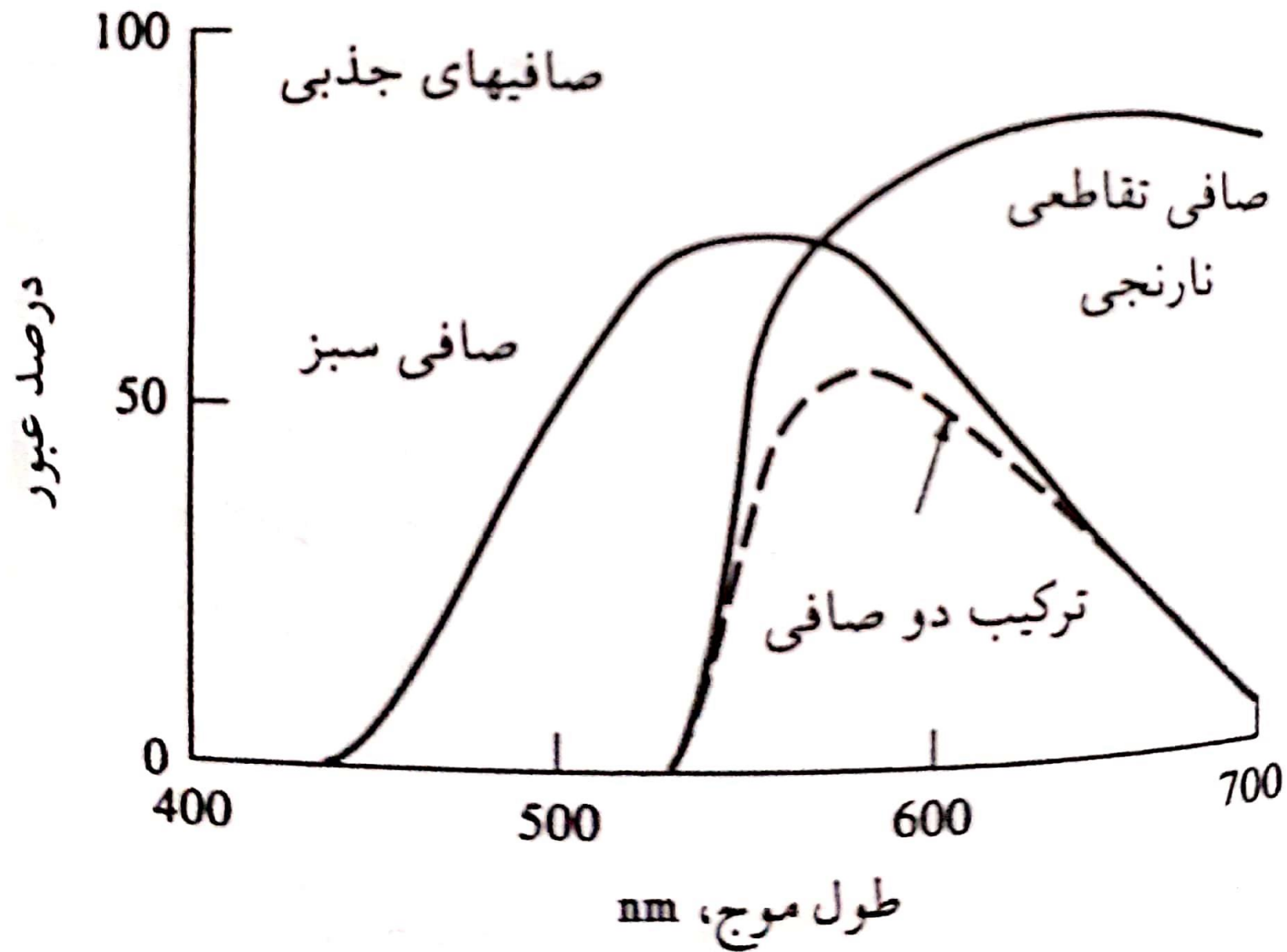
شکل ۷-۱۳ مشخصات عبور صافیهای تداخلی نوعی

صافی های جذبی

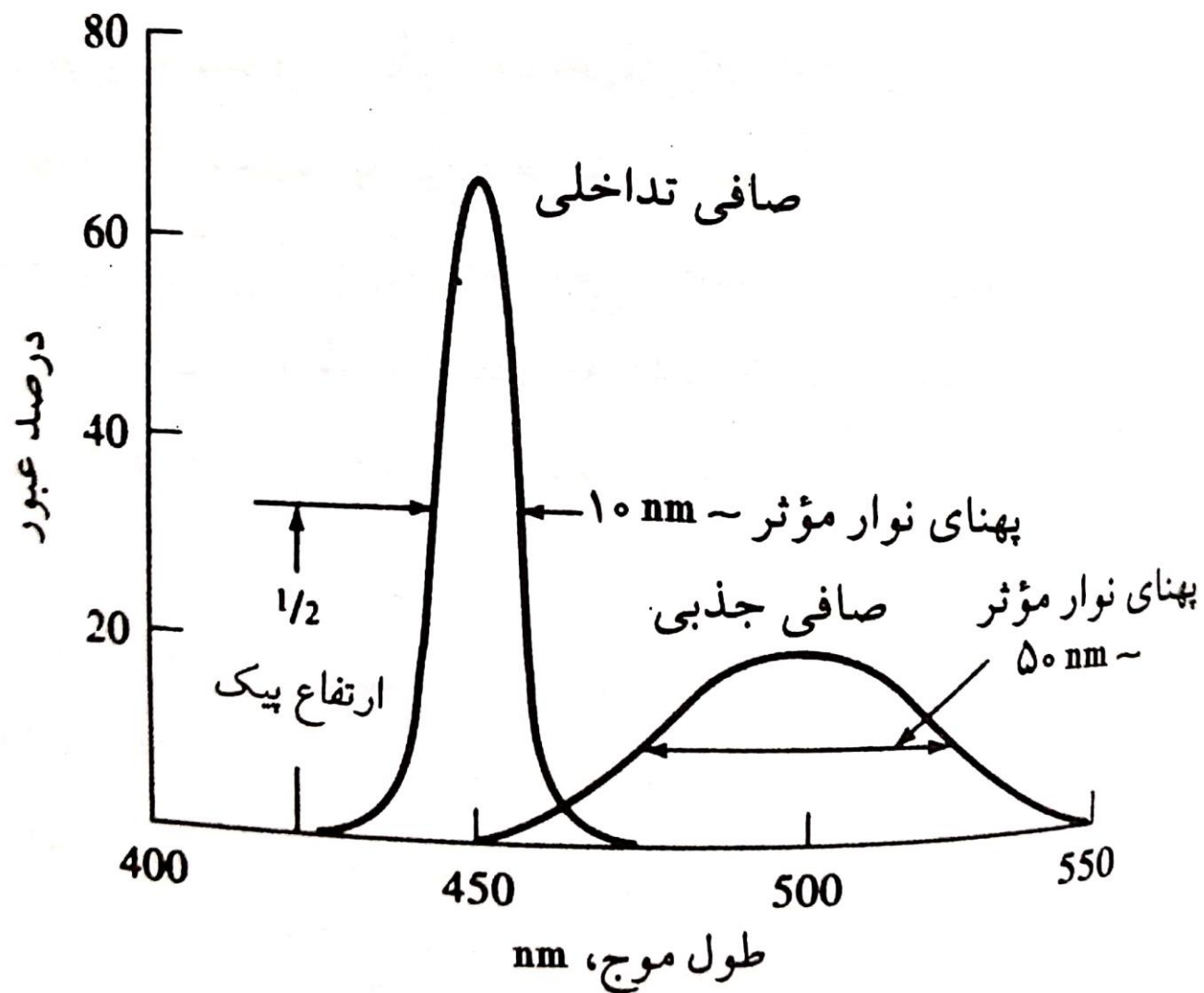
▶ این نوع صافی ها ارزان ترند و با جذب کردن قسمت های معین از طیف عمل می کنند و که معمولترین آنها یک شیشه رنگی یا تعلیقی رنگینه ای در ژلاتین است که بین صفحات شیشه ای ساندویچ شده است. این صافی ها پهنای موثر حدود ۳۰ تا ۲۵۰ نانومتر دارند. برای آنهایی که پهنای نوار کمتری دارند، بیشتر تابش جذب می شود و شدت خروجی آنها کم است.

صافی های تقاطعی

- ▶ عبوری نزدیک ۱۰۰ درصد در قسمتی از طیف مرئی دارند و در قسمت باقیمانده این عبور به سرعت به ۰ می رسد. یک نوار طیفی باریک با جفت کردن یک صافی تقاطعی با یک صافی دوم می توان به دست آورد.
- ▶ شکل نشان می دهد که مشخصات عملکرد صافی تداخلی نسبت به نوع جذبی بهتر است.



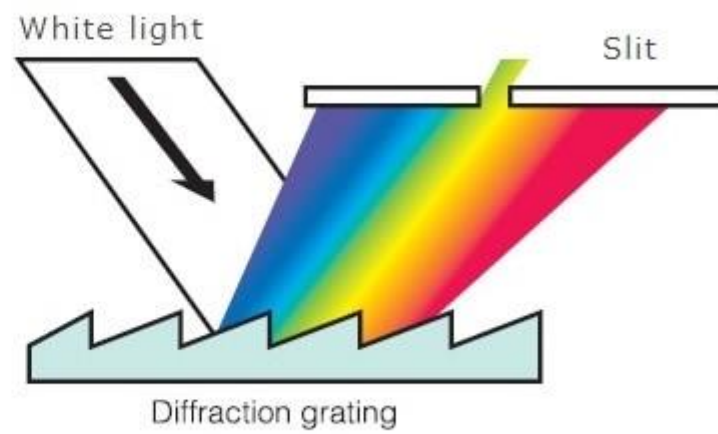
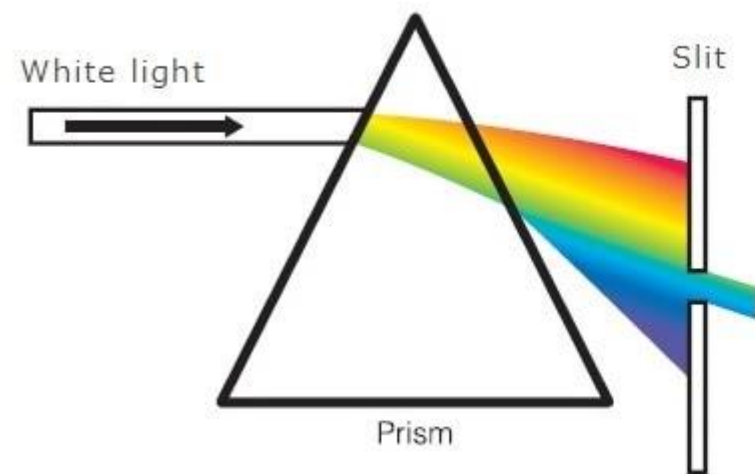
شکل ۷-۱۵ مقایسه انواع مختلف صافیها برای تابش مرئی.



شکل ۷-۱۴ پهنای نوار مؤثر برای دو نوع صافی.

تکفام ساز ها

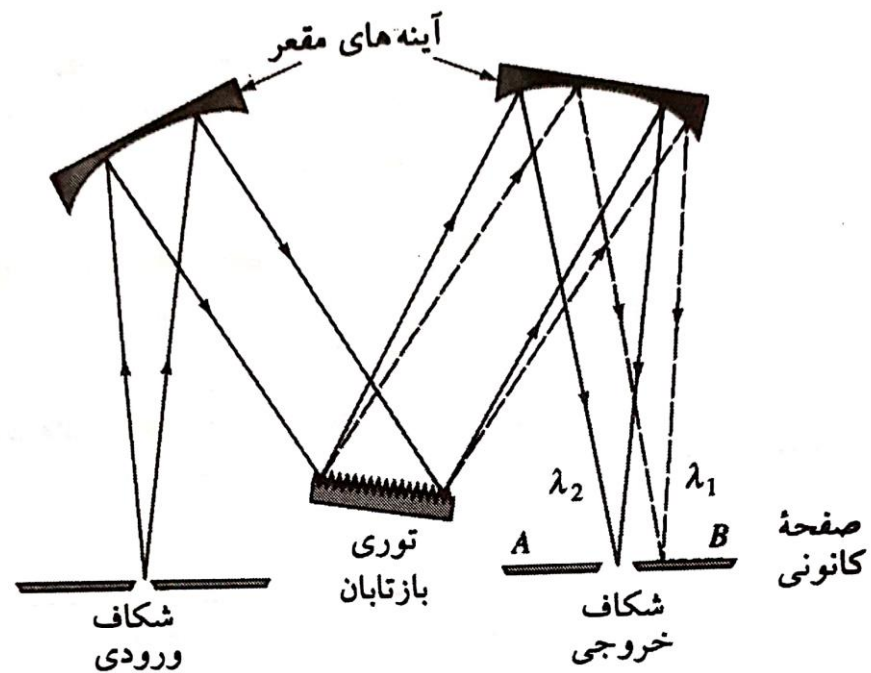
► برای تغییر طول موج تابش در گستره وسیعی از طول موج ها که به آن اسکن یا پویش طیف می گوئیم استفاده می شوند. و در نواحی مختلف فرابنفش، مرئی و زیر قرمز با اجزای مکانیکی مشابه شامل شکاف ها، عدسی ها، آینه ها، پنجره ها، توری ها یا منشور ها به کار می روند. البته جنس ماده سازنده این اجزاء در نواحی طول موج مختلف، متفاوت است.



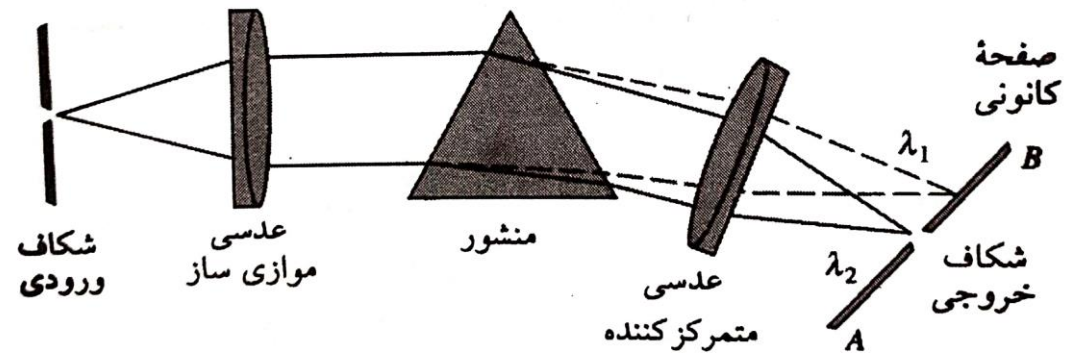
اجزای سازنده تکفام ساز ها

▶ با توجه به شکل شامل :

- ۱- یک شکاف ورودی که تصویری نوری مستطیلی در اختیار می گذارد.
- ۲- یک عدسی یا آینه موازی ساز که باریکه موازی از تابش تولید می کند.
- ۳- یک منشور یا توری که تابش را به طول موج های سازنده آن می پاشاند.
- ۴- یک جزء کانونی ساز که تصویر شکاف را بازسازی و آن را روی سطحی مسطح به نام صفحه کانونی متمرکز می کند.
- ۵- یک شکاف خروجی در صفحه کانونی که نوار طیفی مورد نظر را جدا می کند.



(الف)



(ب)

شکل ۷-۱۶ دو نوع تکفامساز: (الف) تکفامساز با توری چرنی-ترنر و (ب) تکفامساز منشوری بونزن (در هر دو حالت $\lambda_1 > \lambda_2$).

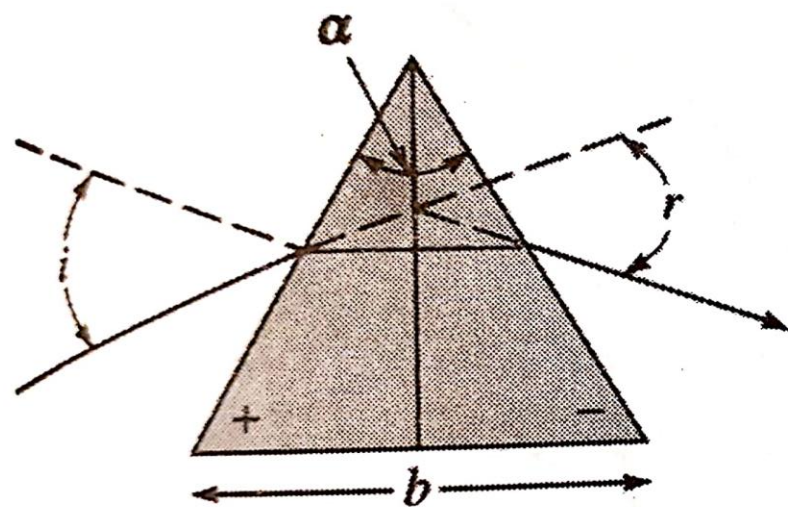
▶ با توجه به شکل ها، دو نوع عنصر پاشنده در تکفامسازها استفاده می شود: توری های بازتابان و منشور ها.

▶ در توری بازتابان، پاشندگی زاویه ای طول موج ها از پراش که در سطح بازتابان روی می دهد حاصل می شود. برای منشور، شکست در دو سطح به پاشندگی زاویه تابش منجر می شود. با چرخاندن عنصر پاشنده، یک نوار یا نوار دیگری را می توان روی شکاف خروجی متمرکز کرد.

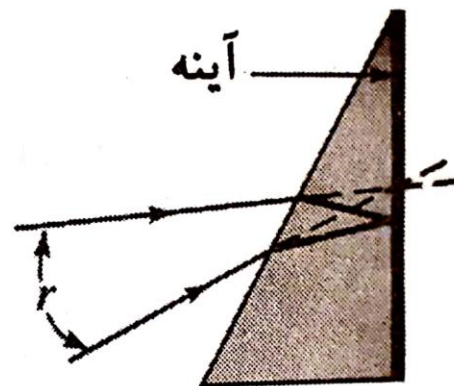
▶ نوع منشوری قدیمی تر است ولی دستگاه های جدید بیشتر از توری های بازتابان استفاده می کنند زیرا ساخت آنها ارزانتر است، جداسازی بهتر طول موج ها را برای عنصر پاشنده با همان اندازه تامین می کنند و تابش را به طور خطی می پاشاند. پاشندگی خطی به این معناست که موقعیت یک نوار در طول صفحه کانونی برای یک توری به طور خطی با طول موج آن تغییر می کند ولی در دستگاه های منشوری، طول موج های کوتاهتر، با درجه بیشتری نسبت به طول موج های بلندتر، پاشیده می شوند که طراحی دستگاه را پیچیده تر می کند.

تکفام ساز های منشوری

- ▶ برای پاشاندن تابش در نواحی فرابنفش، مرئی و زیر قرمز به کار می روند. ولی در نواحی مختلف جنس آنها متفاوت است.
- ▶ دو نوع متداول در شکل نشان داده شده است: منشور ۶۰ درجه که از یک بلوک تک ساخته می شود و نوع دیگر که با چسباندن دو منشور ۳۰ درجه که یکی راستگرد و یکی چپگرد است که منشور کرونو نامیده می شوند. تکفام ساز بونزن منشور ۶۰ درجه دارد.
- ▶ منشور لیترو ساختار جمع و جورتر دارد و از یک منشور ۳۰ درجه که پشت آن آینه دار است، درست شده و عملکرد آن مشابه منشور ۶۰ درجه است.



(الف)



(ب)

شکل ۷-۱۸ پاشندگی به وسیله منشور: (الف) نوع کوارتزی و (ب) نوع لیتر.

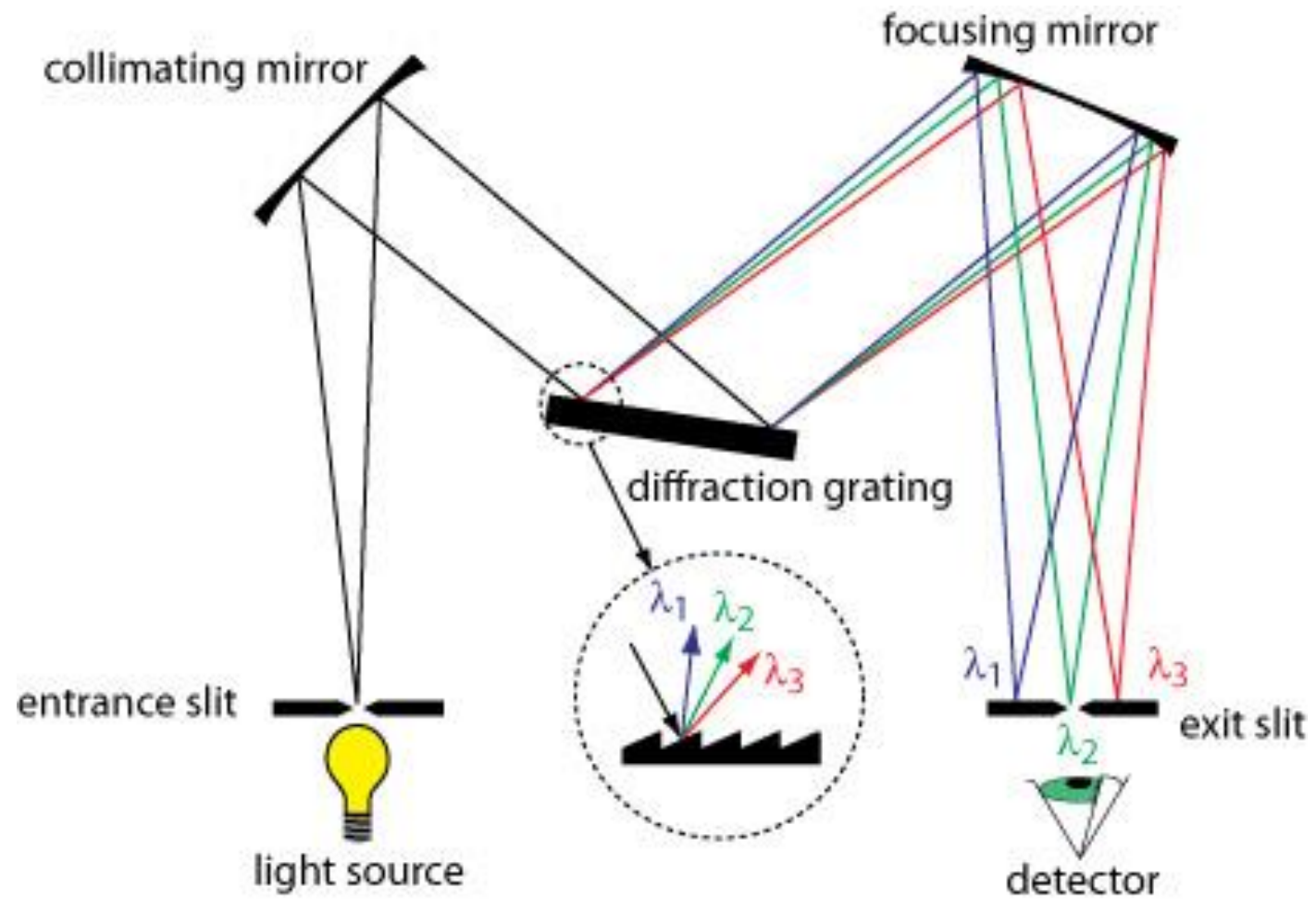


Dispersion

تکفام ساز ها با توری

توری اصلی متشکل از یک سطح سخت صیقلی صاف نوری است که روی آن با یک وسیله الماسی شکل تعداد زیاد شیار موازی نزدیک به هم خط اندازی شده است.

برای ناحیه فرابنفش و مرئی حدود ۳۰۰ تا ۲۰۰۰ شیار بر میلیمتر دارد و برای ناحیه زیرقرمز ۱۰ تا ۲۰۰ . توری همتا از توری اصلی با فرایند ریخته گری با رزین مایع که دقیقاً صحت نوری توری اصلی را حفظ می کند، تشکیل می شود و سپس با اندودن با آلومینیوم یا پلاتین یا طلا بازتابان می شود.



توری پله ای

در این نوع توری وجوه مقابل نور پهن و وجوه دیگر باریک هستند که کارایی آنرا برای فرایند پراش زیاد می کند. هر یک از وجوه پهن بصورت یک منبع نقطه ای می تواند در نظر گرفته شود تداخل بین باریکه های تابش یک دو و سه می تواند رخ دهد و برای سازنده بودن آن باید تفاوت طول مسی ها مضربی صحیح از طول موج باریکه باشد.

باریکه های موازی تابش تکفام ۱ و ۲ در زاویه i نسبت به عمود بر توری ماکسیمم تداخل سازنده در زاویه بازتابیده r رخ می دهد. برای رسیدن به سطح توری باریکه ۲ فاصله بیشتری را می پیماید، بنابراین اختلاف مسیر آنها $CB+BD$ است برای تداخل سازنده

$$n\lambda = CB+BD$$

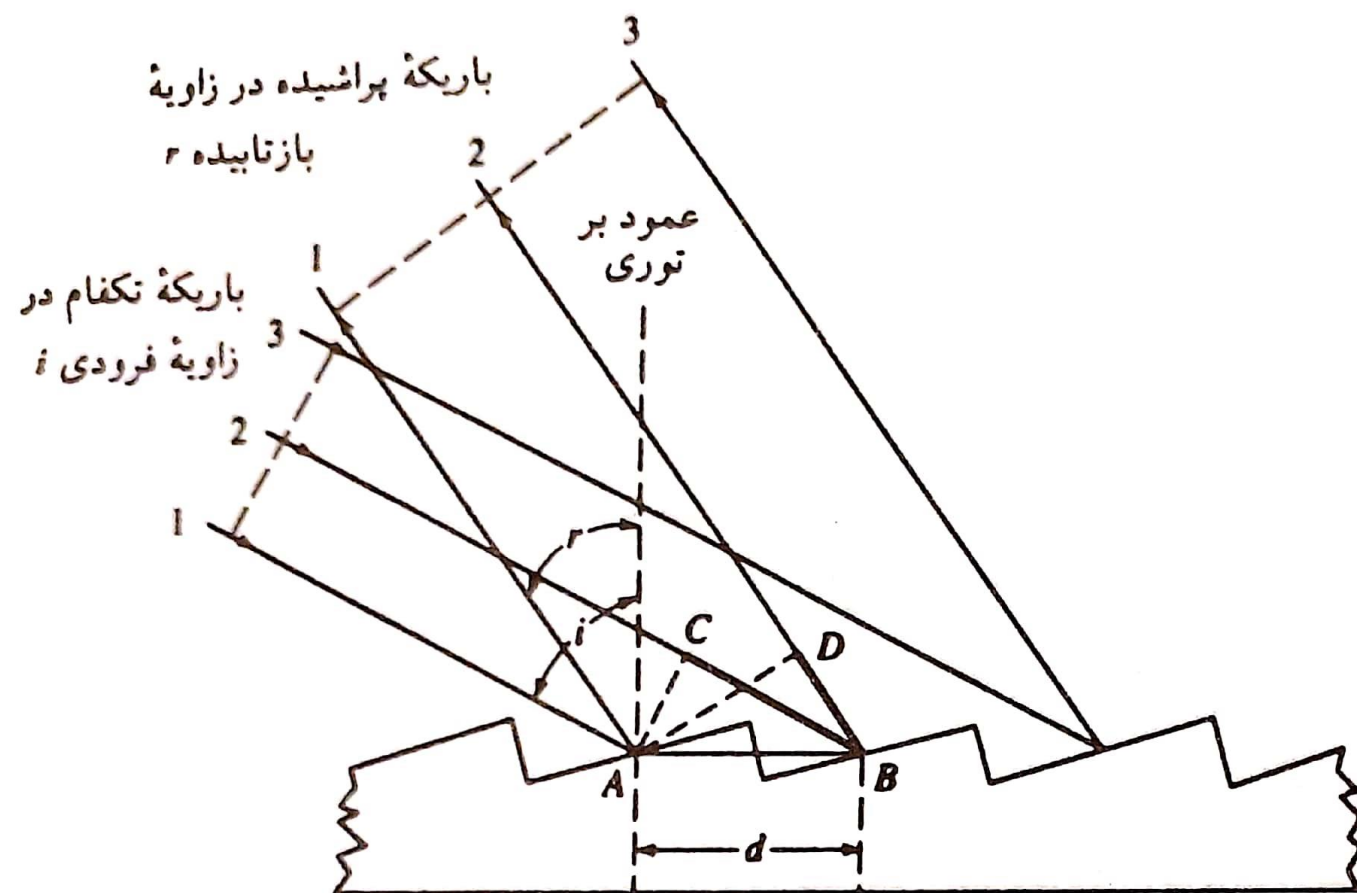
که n عددی صحیح و کوچک به نام مرتبه پراش است.

زاویه CAB برابر زاویه i است و زاویه DAB برابر زاویه r است پس:

$$CB = d \sin i, \quad BD = d \sin r$$

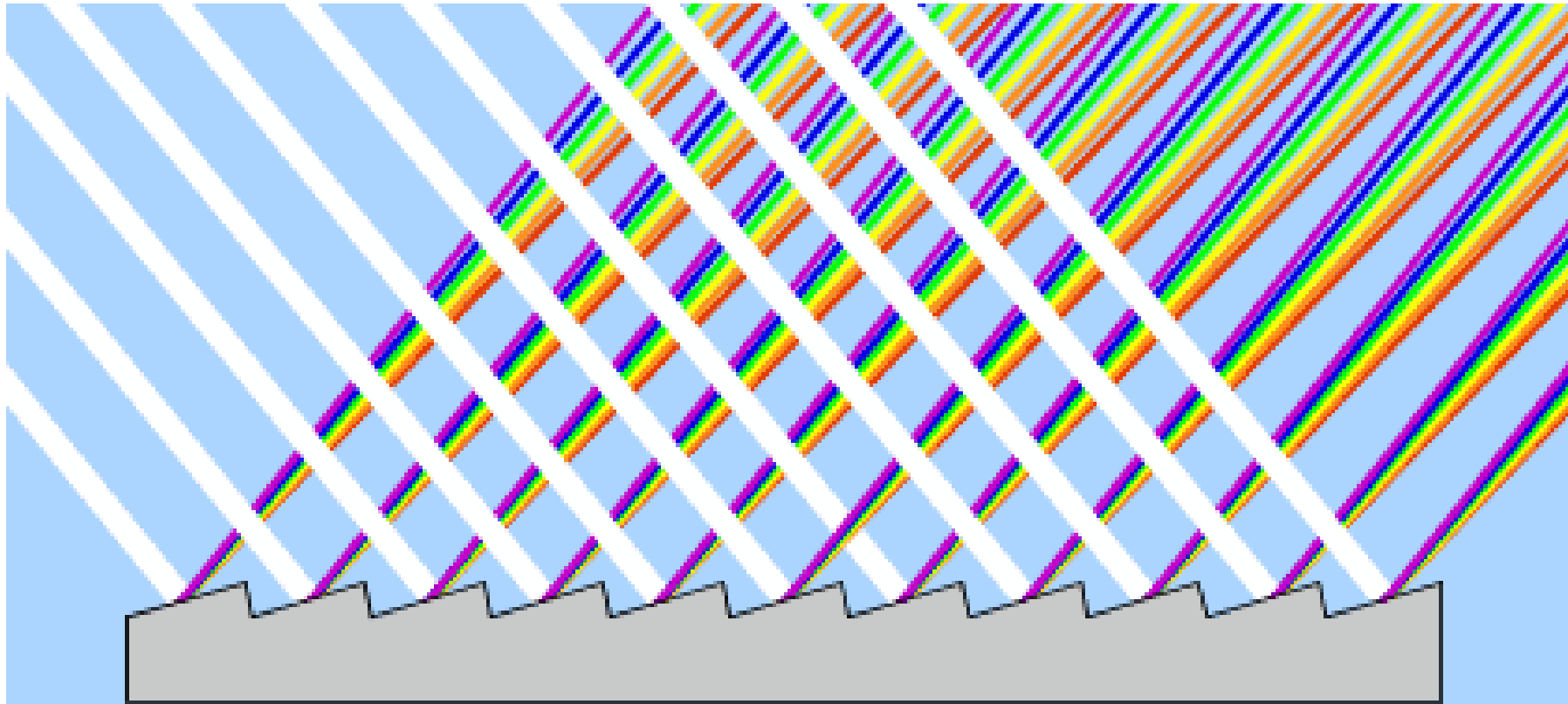
$$n\lambda = d(\sin i + \sin r)$$

از این معادله نتیجه می شود که برای یک زاویه پراش معین مثل r چند مقدار طول موج وجود دارد. بنابراین اگر یک خط مرتبه یک ۹۰۰ نانومتر در r یافت شود، خط مرتبه دو ۴۵۰ نانومتر و مرتبه سه ۳۰۰ نانومتر نیز در این زاویه ظاهر می شود. شدت خط مرتبه ۱ بیشتر است.



شکل ۷-۱۹ مکانیسمهای پراش از یک توری نوع پله‌ای.





© 2008 Dunnivant & Ginsbach

و خطوط با مرتبه بالاتر را می توان با صافی ها حذف کرد. مثلاً شیشه تابش های زیر ۳۵۰ نانومتر را جذب می کند. ▶

یک توری پله ای شامل ۱۴۵۰ شکاف بر میلیمتر با باریکه ای تکفام در زاویه فرودی ۴۸ درجه نسبت به عمود بر توری تابشدهی می شود. طول موج های تابشی را که در زوایای پراش ۲۰ + مثبت، ۱۰ + و ۰ درجه ظاهر می شود، محاسبه کنید.

$$d = \frac{1 \text{ mm}}{1450 \text{ شکاف}} \times 10^6 \frac{\text{nm}}{\text{mm}} = 689.7 \frac{\text{nm}}{\text{شکاف}}$$

هنگامی که r در شکل ۷-۱۹ برابر ۲۰ + باشد

$$\lambda = \frac{689.7}{n} \text{ nm} (\sin 48 + \sin 20) = \frac{748.4}{n} \text{ nm}$$

و طول موجها برای بازتابشهای مرتبه یک، دو و سه به ترتیب عبارت اند از ۷۴۸، ۳۷۴ و ۲۴۹ nm.

محاسبات دیگر از این نوع به داده های زیر منجر می شود:

طول موج (nm) برای			
$n=3$	$n=2$	$n=1$	درجه، r
۲۴۹	۳۷۴	۷۴۸	۲۰
۲۱۱	۳۱۶	۶۳۲	۱۰
۱۷۱	۲۵۶	۵۱۳	۰

ظروف نمونه

▶ برای تمام بررسی های طیف سنجی به جزء نشری، ظروف نمونه نیاز هستند. این ظروف باید از ماده ای ساخته شوند که تابش را در ناحیه طیفی موردنظر عبور دهند.

▶ کوارتز یا سیلیس جوش خورده برای کار در ناحیه فرابنفش زیر ۳۵۰ نانومتر نیاز است. این مواد برای نواحی مرئی و تا حدود ۳ میکرومتر در ناحیه زیرقرمز شفاف هستند.

▶ شیشه های سیلیکاتی را می توان در ناحیه ۳۵۰ تا ۲۰۰۰ نانومتر بکار برد. ظروف پلاستیکی نیز در ناحیه مرئی بکار می روند. سدیم کلرید بلوری رایجترین ماده بکار رفته برای پنجره های سلول در ناحیه زیرقرمز است. مواد شفافی مثل پتاسیم برماید، تالیم یداید و تالیم برماید نیز در زیرقرمز بکار می روند.

ترانسدیوسر های تابشی آشکار سازها

▶ برای دستگاه های ابتدایی طیف بینی، چشم انسان یا صفحه یا فیلم عکاسی آشکار ساز بودند که امروزه با ترانسدیوسر ها جایگزین شدند که انرژی تابشی را به یک علامت الکتریکی تبدیل می کنند.

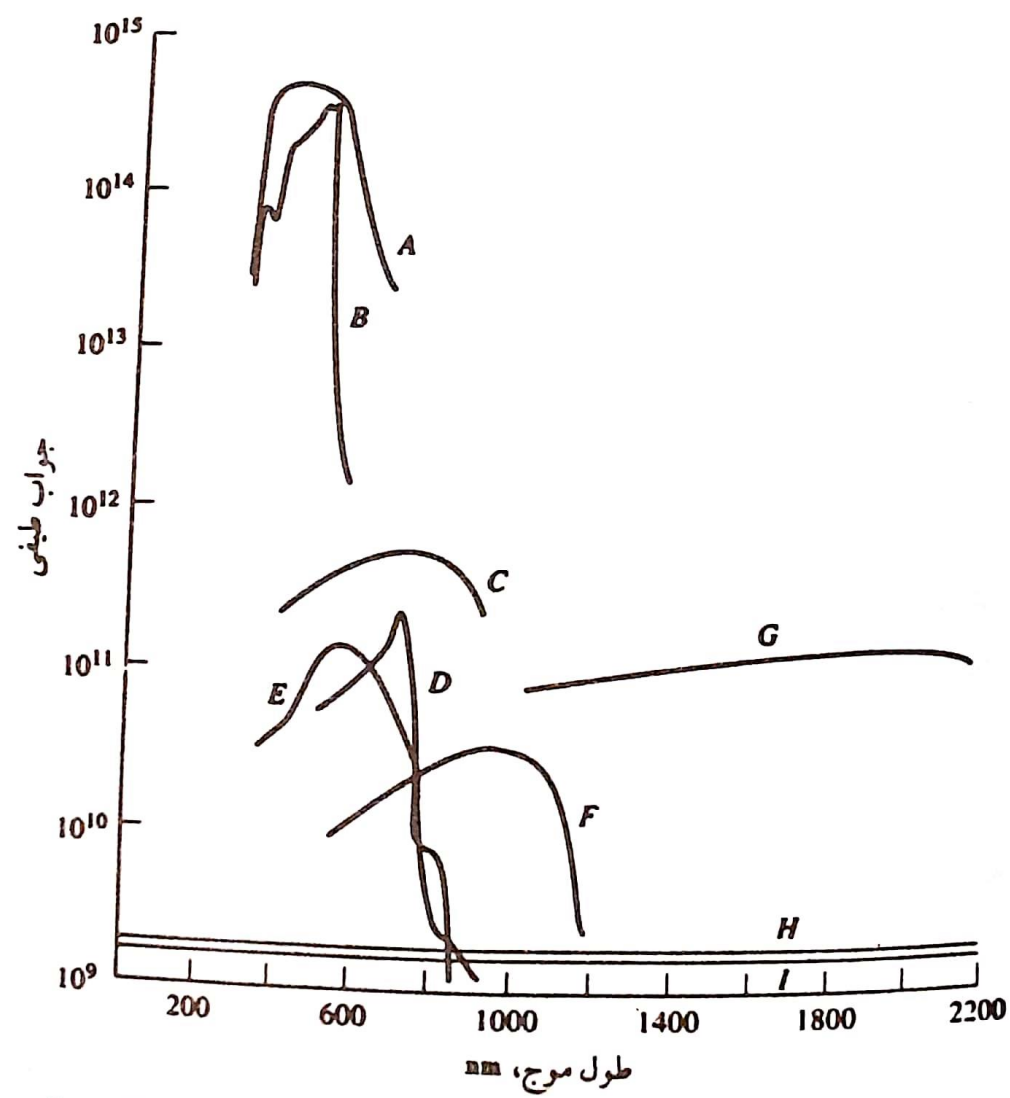
▶ ترانسدیوسر ایده آل باید حساسیت زیاد، نسبت علامت به نویز بالا و جوابدهی ثابت در گستره وسیعی از طول موج ها داشته باشد. همچنین زمان جواب سریع داشته و علامت خروجی آن در غیاب تابش صفر باشد. علامت الکتریکی تولید شده توسط ترانسدیوسر مستقیماً متناسب با توان تابش است.

انواع ترانسدیوسر های تابشی

▶ دو نوع کلی وجود دارد، که به فوتون یا گرما پاسخ می دهند. در نوع فوتونی که فوتوالکتریکی یا کوانتومی نیز نامیده می شوند، سطحی فعال دارند که تابش را جذب کرده و الکترون ها نشر می شوند و یک فوتوجریان تولید می شود و یا تابش الکترون ها را به نوار رسانشی برانگیخته می کند و آشکارسازی براساس رسانندگی یا فوتو رسانش زیاد شده است. نوع فوتونی در نواحی فرابنفش، مرئی و زیرقرمز نزدیک استفاده می شود برای تابش های با طول موج بلندتر از ۳۵۰ میکرومتر.

▶ برای جلوگیری از تداخل حاصل از نویز گرمایی زمینه ای، ترانسدیوسر باید با یخ خشک یا نیتروژن مایع خنک شود. در نوع فوتوالکتریکی علامت الکتریکی مجموعه ای از رویداد های منفرد (جذب فوتونهای منفرد) که احتمال آنها با استفاده از آمار تشریح می شود، حاصل می شود. در ترانسدیوسر گرمایی که بیشتر در ناحیه زیرقرمز به کار می روند، جوابدهی به توان متوسط تابش فرودی است.

▶ در شکل، جواب طیفی انواع ترانسدیوسر ها نشان داده شده است. حساسیت نسبی ترانسدیوسر های گرمایی H و I مستقل از طول موج است و به طور قابل توجهی کمتر از حساسیت ترانسدیوسر های فوتوالکتریکی است. از طرف دیگر، ترانسدیوسر های فوتونی از دیدگاه جواب ثابت در برابر طول موج از حالت ایده آل فاصله دارد.



شکل ۷-۲۵ جواب نسبی انواع مختلف ترانسدیوسرهای فوتوالکتریکی
 (A تا G) و ترانسدیوسرهای گرمایی (I, H): A، لوله فوتوتکثیرکننده؛ B،
 فوتورسانندگی CdS؛ C، سلول فوتوولتایی GaAs؛ D، سلول
 فوتورسانندگی CdSe؛ E، سلول فوتوولتایی Se/SeO؛ F، فوتو دیود
 سیلیسیم؛ G، فوتورسانندگی PbS؛ H، ترموکوپل؛ I، سلول گولی [۱۹].

ترانسدیوسر های فوتونی

- ▶ انواع آن : ۱- سلول های فوتوولتایی که در آنها انرژی تابشی جریانی در سطح مشترک یک لایه نیم رسانا و یک فلز تولید می کند.
- ▶ ۲- فوتولوله ها که در آنها تابش باعث نشر الکترون ها از یک سطح جامد حساس به نور می شود.
- ▶ ۳- لوله های فوتوتکثیر کننده که حاوی یک سطح فوتو نشر کننده و نیز چند سطح اضافی هستند که هنگام برخورد الکترون های حاصل از سطح فوتو نشر کننده با آنها، آبخاری از الکترون ها نشر می کنند.
- ▶ ۴- ترانسدیوسرهای فوتورسانندگی که در آنها جذب تابش توسط یک نیمرسانا، الکترون ها و حفره هایی می دهد و منجر به افزایش رسانندگی می شود.
- ▶ ۵- فوتودیودهای سیلیسیمی که در آنها فوتورسانندگی را در عرض یک اتصال pn بایاس معکوس افزایش می دهند.
- ▶ ۶- ترانسدیوسرهای انتقال بار که در آنها بارهای بوجود آمده در یک بلور سیلیسیم در نتیجه جذب فوتون ها، جمع آوری و اندازه گیری می شوند.

سلولهای فوتوولتایی یا لایه سدی

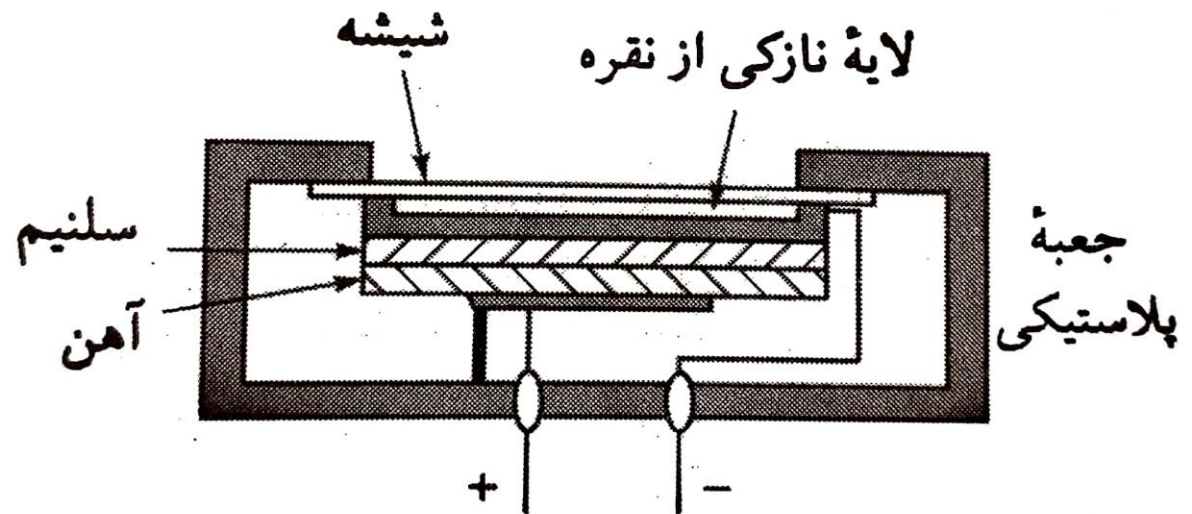
بطور عمده برای ناحیه مرئی بکار میروند. ماکزیمم حساسیت در حدود ۵۵۰ نانومتر است و پاسخ در ۳۵۰ و ۷۵۰ نانومتر ۱۰ درصد ماکزیمم کاهش می یابد.

متشکل از الکترودی آهنی یا مسی صاف است که روی آن لایه ای از نیمرسانا مانند سلنیوم پوشانده شده. سطح بیرونی نیمرسانا با یک فیلم فلزی نازک و شفاف از نقره یا طلا اندود شده که بعنوان الکتروود دوم و جمع کننده عمل می کند.

با تابش با انرژی کافی که به نیمرسانا برسد، الکترونها و حفره هایی شکل می گیرد. الکترونها بسمت فیلم فلزی و حفره ها بسمت پایه ای که نیمرسانا روی آن رسوب داده شده، مهاجرت می کنند. الکترونها از طریق مدار خارجی با حفره ها برهمکنش می کنند. جریان حاصل متناسب با تعداد فوتونهاست که بسمت نیمرسانا برخورد می کنند. با مقاومت کم مدار خارجی، فوتوجریان بطور مستقیم متناسب با توان تابشی است.

مقاوم، ارزان، قابل حمل و ساده است و به منبع خارجی انرژی الکتریکی نیاز ندارند.

ولی مقاومت درونی پایین سلول، تقویت خروجی آنرا سخت می کند، پس برای ترازهای انرژی پایین نامناسب است. همچنین فرسودگی دارد.



شکل ۷-۲۶ شمایی از یک سلول لایه سدی نوعی.

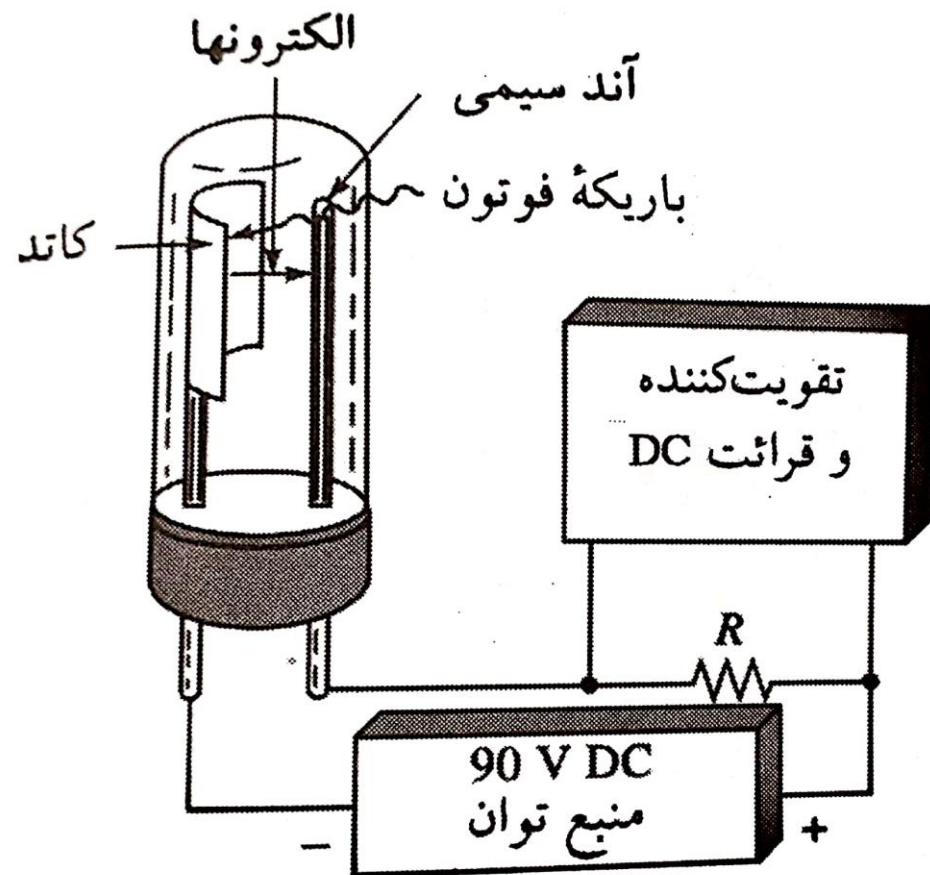
فوتولوله خلا

دارای کاتدی نیم استوانه ای و آندی سیمی در درون محفظه ای شفاف است. سطح مقعر الکتروود با لایه ای از ماده فوتونشر کننده پوشانده شده. با اعمال پتانسیل بین الکتروودها الکترونها به آند میروند و جریان حاصل میشود. که البته حدود $0/1$ جریان سلول لایه سدی است. ولی مقاومت زیادتر داشته که تقویت ساده تر را ممکن میسازد.

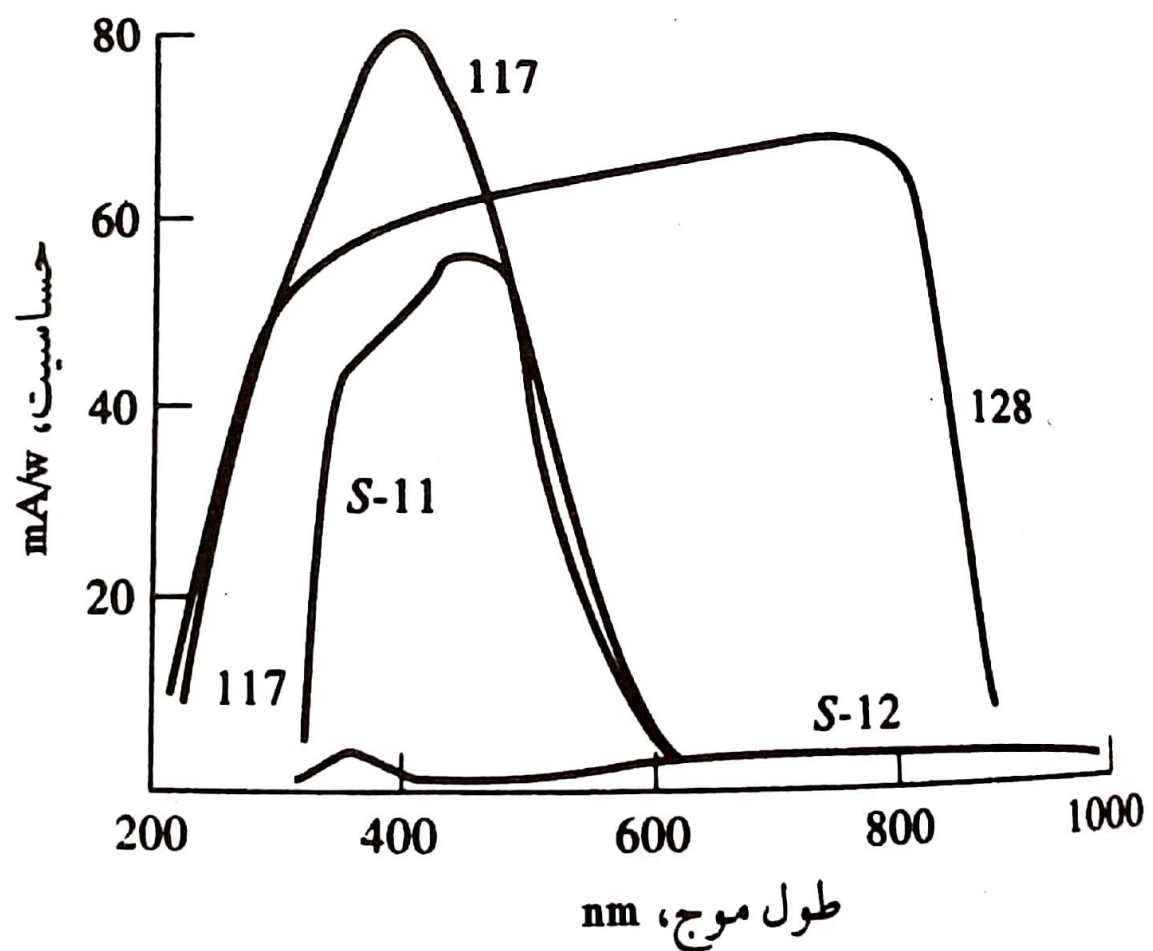
تعداد الکترونهای نشر شده متناسب با توان تابش است. در پتانسیل سیرشدگی، همه الکترونهای نشر شده به آند رسیده و جمع میشوند و جریان مستقل از پتانسیل شده و بطور مستقیم متناسب با توان تابش میشود.

۴ دسته سطح فوتونشر کننده وجود دارد:

- ۱- بسیار حساس
- ۲- حساس به قرمز
- ۳- حساس به فرابنفش
- ۴- جواب هموار



شکل ۷-۲۷ فوتولوله و مدار همراه. فوتوجریان القاشده به وسیله تابش باعث افت پتانسیلی در عرض R می شود که سپس تقویت می شود تا یک سنجه یا ثبات را براند.



شکل ۷-۲۸ جواب طیفی برخی از سطوح فوتو حساس نوعی [۲۱].

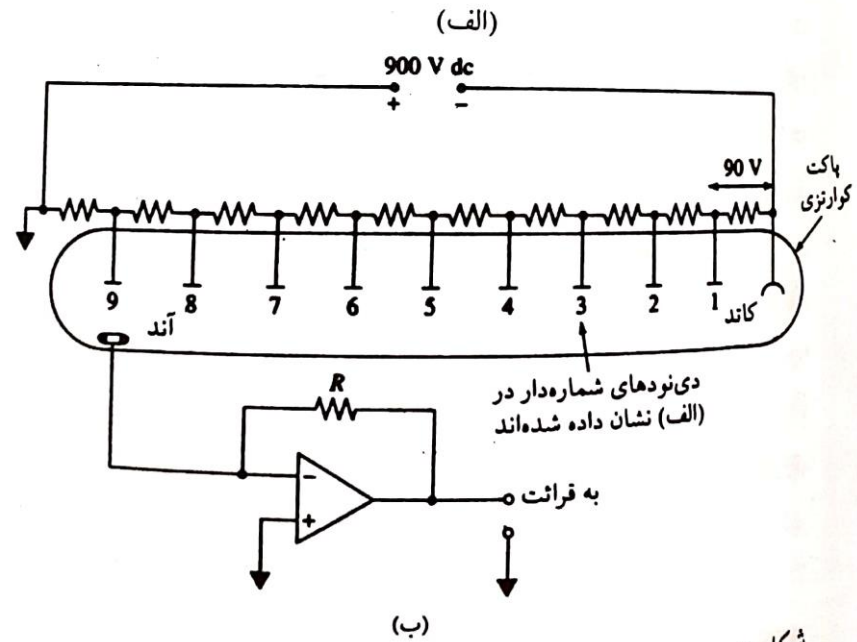
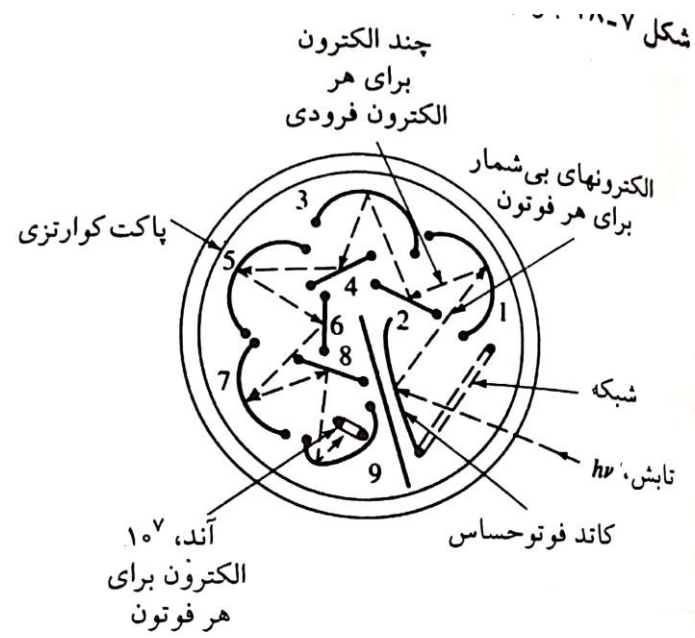
حساسترین کاتدها از نوع دو قلیایی مثل شماره ۱۱۷ هستند که از پتاسیم، سزیم و آنتیموان ساخته شده اند.

مواد حساس به قرمز از نوع چند قلیایی هستند. با داشتن پنجره های شفاف، اکثر فرمولبندی ها به فرابنفش حساس هستند.

لوله های فوتوتکثیر کننده

برای اندازه گیری توان کم تابش. کاتدی فوتونشر کننده دارد. الکترودهای اضافی به نام داینود دارد که هر کدام بترتیب نسبت به قبلی ۹۰ ولت مثبت تر از کاتد است. این پیکربندی باعث میشود هر فوتوالکترون از کاتد وقتی به هر آند میرسد، چند الکترون نشر می کند. برای ۹ بار تکرار فرایند تا 10^7 الکترون به ازای هر فوتون تشکیل میشود.

این ترانسدیوسرها حساسیت زیادی به تابش فرابنفش و مرئی دارند. زمان جواب سریع دارند. جریان تاریکی ناشی از گرما محدود کننده است ولی با سرد کردن حذف میشود. نور شدید باعث خراب شدن آنها میشود، پس برای توانهای کم تابش مناسبند.

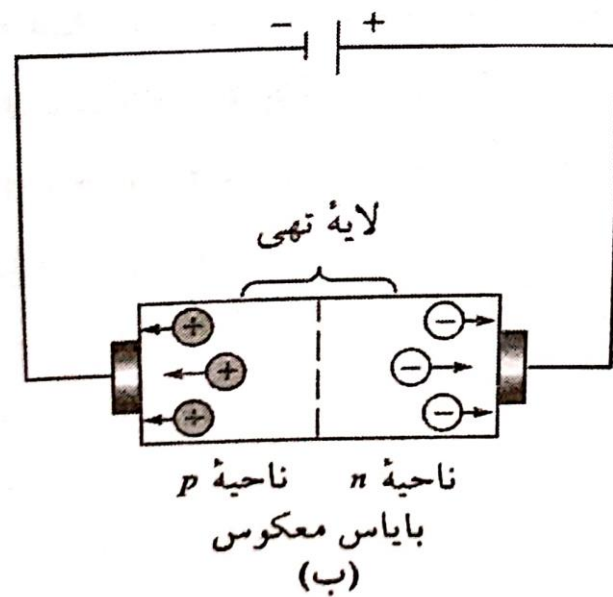
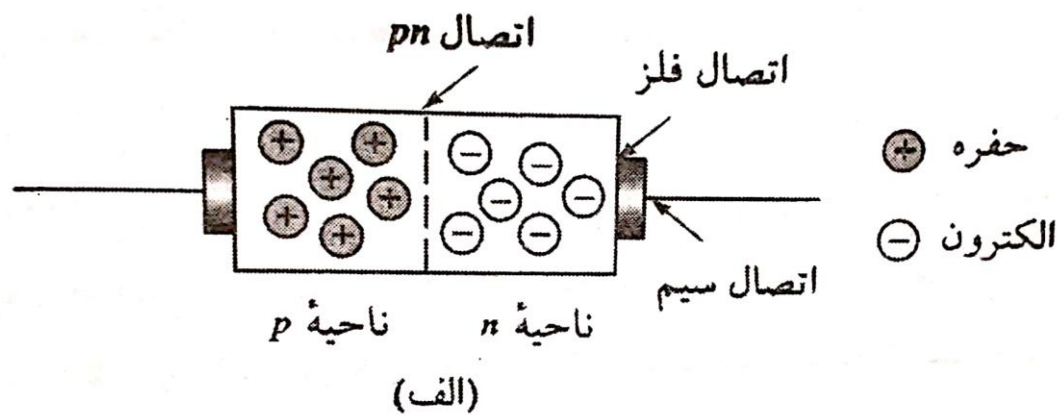


شکل ۷-۲۹ لوله فوتو تکثیر کننده: (الف) سطح مقطع لوله و (ب) مدار الکتریکی.

ترانسدیوسرهای دیود سیلیسیومی

متشکل از یک اتصال pn بایاس معکوس روی تراشه ای سیلیسیومی هستند. بایاس معکوس یک لایه سدی ایجاد میکند که رسانندگی اتصال صفر می شود. با فرود تابش روی تراشه، حفره ها و الکترونها در لایه سدی شکل می گیرند و جریانی تولید میشود که متناسب با توان تابش است.

دیود سیلیسیومی حساستر از فوتولوله خلا است ولی خیلی کمتر از فوتوتکثیر کننده است. پاسخدهی از ۱۹۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر دارند.



شکل ۷-۳۰ (الف) شمایی از یک دیود سیلیسیمی. (ب) تشکیل لایه تهی که از جریان برق تحت بایاس معکوس جلوگیری می‌کند.

ترانسدیوسرهای فوتورساندگی

حساسترین ترانسدیوسرها برای تابش در ناحیه زیرقرمز نزدیک 0.75 تا 3 میکرومتر، نیمرساناهایی هستند که مقاومت آنها در اثر جذب تابش در این گستره کاهش می یابد.

نیمرساناهای بلوری از سولفیدها، سلنیدها و تلوریدهای فلزاتی نظیر سرب، کادمیم، گالیوم و ایندیم تشکیل میشوند. جذب تابش برخی از الکترونهای پیوندی را برانگیخته میکند و سپس تغییرات در رسانندگی اندازه گیری میشود.

PbS معمولترین فوتورساناست چون در دمای اتاق قابل بکارگیری است. در ناحیه 0.8 تا 2 میکرومتر حساسند. لایه ای نازک از آن روی صفحه کوارتزی یا شیشه ای رسوب داده میشود.

ترانسدیوسرهای گرمایی

ترانسدیوسرهای فوتوالکتریکی برای ناحیه زیرقرمز قابل بکارگیری نیستند، زیرا تابش در این ناحیه انرژی کافی برای نشر فوتوالکترون ندارند. پس ترانسدیوسرهای فوتورسانشی و گرمایی بکار باید بروند.

در نوع گرمایی، تابش روی جسمی سیاه افتاده و جذب میشود و این جسم گرم شده و دمای آن زیاد میشود. جسم باید ضخامتی کم و ظرفیت گرمایی کم داشته باشد. مشکل در استفاده از آنها، نوفه گرمایی محیط است، پس درون یک کیپسول قرار میدهند. برش تابش نیز برای تصحیح بکار میرود.

ترموکوپلها

در ساده ترین شکل شامل یک جفت اتصال است که با جوش دادن دو قطعه از یک فلز مثلاً مس به دو انتهای یک فلز متفاوت مثل کنستانتان حاصل می شود. یک اختلاف پتانسیل بین دو اتصال ظاهر می شود که به اختلاف در دمای آنها تغییر می کند. اتصال ترانسدیوسر برای تابش فروسرخ از سیم های بسیار نازک بیسموت و آنتیموان و یا با تبخیر فلزات بر روی یک بستر نارسانا ساخته می شود. برای بهبود بخشیدن به ظرفیت جذب گرمایی، اتصال را سیاه می کنند. اتصال مرجع که با اتصال فعال در محفظه مشترک قرار می گیرد، طوری طراحی می شود که از فرود تابش بر روی آن جلوگیری می شود چون علامت آنالیت برش داده می شود. فقط اختلاف دمای دو اتصال اهمیت دارد پس لازم نیست اتصال مرجع در دمای ثابت نگه داشته شود. برای افزایش حساسیت می توان چند ترموکوپل به نام ترموپیل به طور متوالی به هم متصل کرد. این ترموکوپل قادر است به اختلاف دماهای یک میلیونیم کلوین جواب دهد.

پردازشگرهای علامت و قرائت

► وسیله ای الکترونیکی است که علامت الکتریکی آشکارساز را تقویت می کند. همچنین علامت را از مستقیم به متناوب یا برعکس تبدیل می کند. همچنین برای انجام عملیات ریاضی روی علامت مانند مشتق گیری یا انتگرالگیری یا تبدیل به لگاریتم به کار می رود.

انواع دستگاه های نوری

▶ طیف بین یا اسپکتروسکوپ (spectroscope) دستگاه نوری است که برای شناسایی دیداری خطوط نشری به کار می رود. شامل یک تکفامساز از نوع بونزن یا توری چرنی-ترنر است که شکاف خروجی با یک عدسی جایگزین شده و در طول صفحه کانونی حرکت داده می شود. سپس طول موج خط نشری را می توان از زاویه بین باریکه فرودی و پاشیده شده وقتی که روی عدسی متمرکز می شود تعیین کرد.

▶ نورسنج یا فوتومتر (photometer) از یک منبع یک صافی و یک آشکارساز فوتوالکتریک به اضافه یک پردازشگر و قرائت علامت استفاده می کند. نورسنج های طراحی شده برای فلورسانس، فلورسانس سنج یا فلوریمتر (fluorimeter) نامیده می شود.

▶ طیف نگار یا اسپکتروگراف (spectrograph) از نظر شکل شبیه دو تکفامساز بونزن و چرنی-ترنر است فقط آرایش شکاف با یک روزنه بزرگ جایگزین شده که یک آشکارساز یا ترانسدیوسر را نگه می دارد که به طور پیوسته در معرض کل طیف تابش پاشیده شده قرار می گیرد.

▶ طیف سنج یا اسپکترومتر (spectrometer) اطلاعاتی در مورد شدت یا توان تابش به صورت تابعی از طول موج یا فرکانس قرار می دهد.

▶ طیف نورسنج یا اسپکتروفوتومتر (spectrophotometer) یک طیف سنج مجهز به یک یا چند شکاف خروجی و ترانسدیوسر فوتوالکتریکی است که تعیین نسبت توان دو باریکه را به صورت تابعی از طول موج مانند طیف بینی جذبی ممکن می سازد.

▶ طیف نورسنج برای اندازه گیری فلورسانس را طیف فلورسانس سنج یا اسپکتروفلوریمتر (spectrofluorimeter) می نامند.

▶ رنگ سنج یا کالریمتر (colorimeter) دستگاهی است که در اندازه گیری های جذبی از چشم انسان به عنوان اشکارساز سود می برد. یک یا چند استاندارد برای مقایسه رنگ نیاز است.